ОСТВАЛЬД
ЛЮТЕР
ДРУКЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

ОСТВАЛЬД • ЛЮТЕР • ДРУКЕР

II


Н И

OSTWALD — LUTHER

HAND- UND HILFSBUCH ZUR AUSFÜHRUNG PHYSIKO-CHEMISCHER MESSUNGEN

Unter Mitwirkung
von
W. Bothe — Berlin, *W. Gerlach* — München,
R. Gross — Greifswald, *H. v. Halban* — Zürich,
R. Luther — Dresden, *F. Paneth* — Königsberg, *F. Weigert* — Leipzig

Herausgegeben von
C. Drucker

Fünfte, neubearbeitete Auflage

1931 — Leipzig

ОСТВАЛЬД — ЛЮТЕР — ДРУКЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Перевод с пятого немецкого издания под редакцией

А. И. РАБИНОВИЧА, А. В. РАКОВСКОГО, П. А. РЕБИНДЕРА, Э. В. ШПОЛЬСКОГО

Часть II

Допущено Наркомпросом РСФСР в качестве учебного пособия для университетов



ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ — 1935
ЛЕНИНГРАД

Х—10-5-4

Основное исчерпывающее руководство для научных работников и аспирантов тех исследовательских институтов, которым приходится иметь дело с физико-химическими методами исследования, а также для студентов и аспирантов вузов и втузов и работников заводских лабораторий.

Русский перевод, выходящий в двух частях (первая часть выпущена 2-м изданием в 1935 г.), сделан с пятого немецкого издания и снабжен дополнениями редакции.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР «Кр. Печатник». Ленинград, Международный пр. 75-а.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 14

Электрические-измерения. Общие технические указания

Электрические величины и единицы. Все электрические величины могут быть выражены в виде функции двух факторов электрической энергии: количества электричества и разности потенциалов (электродвижущей силы, падения напряжения), [1] и все электрические измерения сводятся в конечном счете к определению этих величин. Однако во многих случаях можно достигнуть цели более удобным путем, а именно, измеряя другие производные величины; из последних наибольшее значение имеют следующие:

$$\text{сила тока} = \frac{\text{количество электричества}}{\text{время}};$$

$$\text{сопротивление} = \frac{\text{разность потенциалов}}{\text{силу тока}},$$

а также его обратная величина—

$$\text{электропроводность} = \frac{\text{сила тока}}{\text{разность потенциалов}}.$$

---

[1] Для отличия выражений: разность потенциалов, падение напряжения, электродвижущая сила — величины, которые имеют равные размерности, — могут служить следующие разъяснения:

Разность потенциалов (или напряжение или разность напряжения) между a и b равна разности: потенциал в точке a минус потенциал в точке b (обращать внимание на знаки!).

Разность потенциалов между двумя точками гомогенного (однородного) проводника, через который протекает ток, должна обозначаться особым выражением — падение напряжения (или падение потенциала). Падение напряжения между двумя точками ab имеется только во время прохождения тока и равно произведению из сопротивления ab на силу тока в направлении $a \rightarrow b$ (обращать внимание на знаки!). Падение напряжения в проводнике ad, состоящем из нескольких гомогенных частей ab, bc, cd, равно сумме падений напряжения $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$, $c \rightarrow d$, следовательно равно произведению их общего сопротивления ad на силу тока в направлении $a \rightarrow d$.

Электродвижущая сила (сокращенно э. д. с.) в проводнике ab равна разности потенциалов ab в случае, если через проводник не проходит ток. При наличии тока э. д. с. равна разности потенциалов ab (обращать внимание на знаки!) минус общее падение напряжения между a и b (обращать внимание на знаки!) или минус произведение из общего сопротивления ab на силу тока в направлении $a \rightarrow b$ (знаки!).

Между двумя точками проводника ab может существовать разность потенциалов только в том случае, если между a и b имеется э. д. с., или если через проводник протекает ток.

В незамкнутых проводниках или в проводниках без тока э. д. с. равна разности потенциалов. В замкнутых цепях алгебраическая сумма электродвижущих сил и общего падения напряжения равна нулю.

Эти производные величины имеют, с одной стороны, большое теоретическое значение (например, электропроводность), а с другой, — они очень важны в практическом отношении, потому что легче поддаются непосредственному измерению (например, сила тока — при помощи гальванометра или тангенс-буссоли), а также потому, что легче приготовить и сохранять эталоны этих величин (например, сопротивления).

Единицы факторов, дающих выражение электрической энергии, выбраны таким образом, чтобы единица электрической энергии была равна 1 джоулю = 10^7 эрг. Теоретическое определение этих факторов (или множителей) было выведено несколько неудобным и не совсем безупречным путем; нас интересуют здесь исключительно практические выводы.

Единица количества электричества — кулон — получила по международному соглашению следующее определение: кулон осаждает из раствора азотнокислого серебра, при соблюдении определенных условий, 0,0011180 г серебра. Средняя ошибка, с которой это количество электричества может быть воспроизведено, достигает приблизительно ± 0,03%. Вероятное отклонение от «теоретического» кулона меньше, чем вышепоказанная средняя ошибка. Отсюда одному химическому эквиваленту соответствуют $96{,}50 \cdot 10^3$ кулонов (см ниже).

Единица сопротивления — ом — определяется в международных единицах, как сопротивление, которое имеет призматический ртутный столб постоянного поперечного сечения, длиною в 106,300 см и массою в 14,4521 г при 0°. Ом может быть воспроизведен в пределах ± 0,001%. Международный ом, вероятно, на 0,02% больше, чем «теоретический». Однако, эта разница связана с возможной ошибкой в ± 100%.

Под удельным сопротивлением (σ) подразумевается сопротивление прямой призмы, — в направлении оси которой протекает ток, — длиною в 1 см и с площадью основания в 1 см². Сопротивление призмы, при протекании тока в направлении ее длины в l см, поперечного сечения в q см² и удельного сопротивления σ, равно, $\sigma \frac{l}{q}$ ом. Обратная удельному сопротивлению величина называется удельной электропроводностью ($\varkappa$) и, как и сопротивление, является константой, характеризующей данное вещество.[1] Числовые значения для металлов зависят в очень сильной степени от их чистоты. При 20° величина $\sigma \cdot 10^4$ имеет приблизительно следующие значения:

Алюминий	0,030	Вольфрам	0,055
Свинец	0,21	Цинк	0,059
Кадмий	0,076	Латунь (66% Cu)	0,068
Железо	0,100	Бронза	0,18
Медь	0,0173	Константан	0,49
Никкель	0,12	Манганин	0,42
Платина	0,103	Нейзильбер	0,30
Серебро	0,0165	Никкелин	0,33
Золото	0,023		

Единица разности потенциалов — вольт — определяется как разность потенциалов, которая должна быть на концах

[1] В литературе нередко встречается для обозначения удельной электропроводности выражение «обратный ом» (Mho; или, для 10^6-кратной величины, — Gemmho = «обратный мегом»).

1 ома для того, чтобы один кулон протекал через это сопротивление в течение одной секунды. Международный вольт есть, таким образом, производная единица, и средняя ошибка воспроизведения не может быть меньше, чем ошибка воспроизведения хуже всего дефинированного множителя — кулона; она равняется, приблизительно, $\pm$ 0,03%.[1] Интернациональный вольт совпадает с теоретическим в пределах, приблизительно, до $\pm$ 0,06%.

Относительно единицы силы тока — ампера — можно сказать то же самое, что было сказано относительно кулона, потому что время можно определить практически безошибочно.

Единицы: электрической энергии — вольт-кулон — и электрической мощности — вольт-ампер — совпадают, согласно вышесказанному, в пределах, приблизительно, $\pm$ 0,08% с джоулем (= 10^7 эрг) и ваттом $\left(\frac{10^7 \text{ эрг}}{\text{секунда}}\right)$.

Средняя ошибка, с которой могут быть произведены сравнительные измерения всех электрических величин, т. е. с которой они могут быть сравниваемы между собой и с произвольными единицами, равняется в наиболее благоприятном случае $\pm$ 0,0001%.

Так как из всех электрических величин легче всего измерять или сравнивать сопротивление, то практически все измерения сводятся к непосредственным или косвенным измерениям или сравнениям именно сопротивлений.

Производные единицы обозначают обычным способом при помощи поставленных впереди слов: милли (10^{-3}), микро (10^{-6}), кило (10^3), мега (10^6) и т. д. Часто также употребляются величины: амперчас = = 3600 кулонов, ваттчас = 3600 джоулей и электрохимический эквивалент, F[2] = 96,50·10^3 кулонов.

Источники тока. Наиболее удобными, целесообразными и наиболее постоянными источниками тока являются свинцовые аккумуляторы, но для заряжения их требуется наличие электрической установки.

Коричневый перекисный электрод есть положительный полюс, серый свинцовый электрод — отрицательный. Число свинцовых электродов почти всегда на единицу больше, чем число перекисных электродов; э. д. с. свеже заряженного аккумулятора составляет 2,2 — 2,5 вольт, однако вскоре после включения тока падает приблизительно до 2 вольт и затем долгое время остается постоянной. Если аккумулятор долгое время остается без употребления, э. д. с. в большинстве случаев несколько повышается. Количество электричества, которое может дать аккумулятор, равно приблизительно 0,04 амперчасов на один кв. сантиметр поверхности перекиси свинца, и оно тем больше, чем медленнее происходит заряжение и разряжение. Наименьшее время заряжения и раз-

[1] В действительности разности потенциалов теперь можно очень удобно воспроизводить при помощи «нормальных элементов» с гораздо большей точностью, а именно приблизительно до $\pm$0,005%. Поэтому гораздо лучше было бы определять ом и вольт как первичные, а кулон — как производную единицы.

[2] Произносить не «Фарада», а «эф» («Фарадей»). «Фарада» — есть единица электростатической емкости и имеет размерность длины; F — единица количества электричества на единицу количества вещества.

ряжения равняется приблизительно четырем часам, т. е. максимальная сила тока, которую может вынести аккумулятор при заряжении и разряжении без повреждения, равняется 0,01 ампера на кв. сантиметр. Аккумуляторы не должны разряжаться ниже, чем до 1,8 вольт, а главное — их нельзя оставлять долгое время в разряженном состоянии. Удельный вес кислоты заряженного, свеже составленного аккумулятора равен приблизительно 1,18; после разряжения—около 1,15. Если нужно получить кислоту из воды и концентрированной кислоты ($d = 1,84$), то можно избежать отмеривания или отвешивания ее, приготовляя ее таким путем, что к произвольному количеству воды не очень быстро приливают кислоту, помешивая жидкость термометром до тех пор, пока температура не достигнет 65°. Концентрация тогда оказывается очень близкой к требуемой. Кислота должна, прежде всего, быть свободной от железа, и брать ее надо в таком количестве, чтобы ее уровень стоял выше пластин по крайней мере на 1 см. При зарядке положительный полюс аккумулятора или батареи соединяется с положительным полюсом источника тока, отрицательный полюс — с отрицательным. В цепь включается сопротивление (см. дальше) и амперметр; сопротивление при этом регулируют так, чтобы ток имел требуемую силу. Для того, чтобы (например в осветительных устройствах) различать полюса, к ним прикладывают полоски фильтровальной бумаги, пропитанной раствором глауберовой соли, содержащим фенолфталеин; бумага окрашивается в красный цвет на отрицательном полюсе. Заряжают обыкновенно до того момента, когда наступает сильное образование газов. Свеже составленные и находившиеся долгое время в разряженном состоянии аккумуляторы нужно, после того как началось образование газа, продолжать заряжать еще продолжительное время при половине максимального тока. Чтобы устранить неприятное разбрызгивание кислоты, вызываемое образованием пузырьков газа, полезно покрыть кислоту слоем парафинового масла. Если с течением времени начальный уровень жидкости понизится, то надо снова восстановить его, прибавляя дестиллированную воду. Короткое замыкание, вызываемое отпадающими слоями перекиси или прогибом пластин, надо тотчас же устранять, после чего аккумулятор следует заряжать заново. [1]

Недавно стали применяться в лабораториях никкелевые аккумуляторы. [2] Они дают больший разрядный ток и пригодны также для целей измерения.

Положительная пластина состоит из окиси никкеля с проводящими примесями, отрицательная — из железного порошка, также с примесями, например, кадмия. В качестве электролита применяется раствор едкого кали, иногда с прибавлением едкого лития. Напряжение в заря-

[1] Относительно поведения в работе аккумулятора и его напряжения при очень низких температурах ср. Vinal и Altrup; рефер. Phys. Ber. 3, 672 (1922). Если напряжение аккумулятора при работе должно быть строго постоянным — при измерениях или при обслуживании печей, — то его заряжают во время эксплоатации тем же количеством электричества (в секунду), которое расходуется, т. е. используют его, как буфер.

[2] Изготовление щелочных аккумуляторов начато в СССР Саратовским аккумуляторным заводом. *Прим. ред.*

женном [состоянии приближается к 1,38 вольта. Химический процесс в аккумуляторе протекает по уравнению:

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Выделяются по силе и постоянству тока (0,01 ампер на кв. сантиметр положительного электрода) так называемые купроновые элементы, [1] отрицательный полюс которых делается из амальгамированного цинка, а положительный — из окиси или закиси меди; оба погружены в раствор едкого натра. Нормальная э. д. с. равна 0,85 вольт; емкость = 0,2 амперчасов на кв. сантиметр положительного электрода. Электрод из закиси меди может быть регенерирован на воздухе.

Наиболее целесообразными для всех целей, где можно употреблять более слабые токи (до 0,1 ампера), являются элементы из перекиси марганца, составленные по Лекланше. Их можно получать в продаже в различных формах; лучше всего употреблять те, при которых можно возобновлять наполнение перекисью марганца — в виде ли прессованных кусков, которые закреплены на проводящих угольных пластинах резиновыми кольцами, или в виде смеси из кусочков перекиси марганца и кокса, в которую вставляется угольная пластина. Раствор нашатыря не должен быть насыщенным: 20%-ная концентрация наиболее пригодна. Если осело много кристаллов хлористого цинк-аммония, надо прибавить немного соляной кислоты, в которой они быстро растворяются; избытка кислоты надо избегать, потому что она может растворить цинк. Э. д. с. равна примерно 1,4 вольта; она остается довольно постоянной при малом использовании элемента (несколько сотых ампер) и быстро восстанавливается даже после более сильных токов, если элемент оставить в покое.

Элементы Лекланше можно приобретать также в виде готовых к употреблению сухих элементов. [2]

Для бо̀льших напряжений можно пользоваться приобретаемыми в радио-магазинах «анодными батареями», которые составлены из элементов Лекланше сериями по 20—90 вольт. Они, однако, имеют тот недостаток всех элементов Лекланше малых размеров, что они за промежуток времени в несколько месяцев, даже не будучи в употреблении, теряют в напряжении и не могут быть снова заряжены; но зато они сравнительно дешевы.

Для тех же целей еще более пригодны малые аккумуляторы емкостью приблизительно в 1 амперчас, которые имеются в продаже батареями по 20 вольт. Лучше всего их соединять, просто спаивая свинцом, и изолировать сериями на толстой доске, заливая парафином приблизительно до четверти их высоты. [3] Батареи из малых Вестоновских элементов (ср. гл. 15), составленные по Фр. Крюгеру, [4] годятся для несколько ме́ньшего потребления тока; зато они очень постоянны.

---

[1] Об уходе за ними см. Jordis, Z. Elektroch. 7, 469 (1900).

[2] Нормальные «карманные» батареи (для карманных фонарей) выносят примерно 0,2 ампера и имеют мощность в 0,5 до 1 ваттчасов.

[3] Относительно готовых батарей и данные о приготовлении их см. Zehnder, Ann. Physik (3) 49, 556 (1916); Feussner, Voits Samml. elektrotechn. Vorträge I, вып. 3.

[4] Physikal. Z. 7, 182 (1906); Herweg, там же 7, 663 (1906).

Провода, приборы для размыкания и замыкания тока (ключи) и винтовые клеммы. В качестве электрических проводов служит в большинстве случаев медная проволока — голая или обмотанная шелком или вощеной бумажной ниткой. [1]

В зависимости от того, нужно ли пропускать более сильные или более слабые токи, выбирают проволоку соответственной толщины: для 10 ампер достаточен диаметр в 1,5 мм, для 1 ампера—0,3 мм (ср. стр. 000). Проволоки тоньше 0,3 мм в качестве проводов употреблять неудобно, потому что в винтовых клеммах очень тонкую проволоку часто не удается плотно зажать. Для гибких соединений употребляются тонкие кабели или звонковый шнур, концы которого припаивают к коротким, более толстым медным проволокам или к малым «кабельным наконечникам»

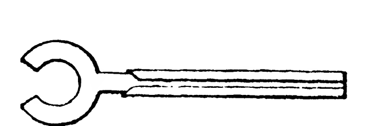
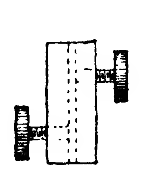


Рис. 329. Кабельный наконечник (так наз. «башмак»).



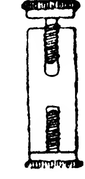


Рис. 330. Рис. 331. Винтовые клеммы.

(«башмакам») (ср. рис. 329); для той же цели могут служить свернутые в узкие спирали проволоки или несколько очень тонких проволок, свитых друг с другом, концы которых припаивают к более толстым медным проволокам.

Соединение нескольких проволок, если оно должно быть осуществлено на продолжительное время, производится спаиванием — в большинстве случаев при помощи мягкого припоя (см. дальше). Так как такие спаи, если они амальгамируются ртутью, вскоре делаются непрочными, то следует придерживаться следующего правила: после спаивания места спайки необходимо покрывать каким-либо лаком (спиртовым, запоновым и т. п.) или защищать их куском резиновой трубки с тем, чтобы устранить постоянно имеющуюся при электрических измерениях опасность повреждения места спая.

Разборные соединения производятся при помощи винтовых клемм, которые имеются в продаже в самых разнообразных формах. Для мелких приборов очень целесообразна форма, данная Людвигом и показанная на рис. 330 в натуральную величину. При покупке надо обращать внимание на то, чтобы при завинчивании просвет замыкался нацело, потому что в противном случае проволоки, особенно более тонкие, плохо зажимаются. Очень удобна в этом отношении изображенная на рис. 331 форма, которая одинаково хорошо удерживает тонкие, толстые и плоские проволоки.

---

[1] Обмотка может быть с большим успехом заменена покрытием проволоки изолирующей массой, как у «эмалевой проволоки». Такие проволоки не допускают сгиба под острым углом, так как в этом случае покрытие очень легко отскакивает. — Относительно простого лабораторного приспособления для обмотки см. Benedicks, Physikal. Z. 11, 253 (1910).

Грубые ответвления на голых проводках можно удобно прокладывать при помощи жестяного язычка, вложенного в деревянный зажим для белья (рис. 332). Если проволока на несколько сантиметров выступает за место припоя и при том она электрически изолирована, но термически находится в контакте с жестяным язычком (что достигается сгибанием жести вокруг обмотанной проволоки) и если такого рода контакты включать в сеть попарно в противоположном направлении,[1] то в схеме не наблюдается термоэлектрических явлений.

Для удобного и быстрого размыкания и замыкания соединений служат штепселя такой формы какой они впервые были применены Сименсом в его реостатах. Они состоят из слегка скошенных на конус металлических стержней, приблизительно в 5 мм толщины (в большинстве случаев из латуни), которые всаживаются в отверстия (гнезда), сделанные в соответственных частях прибора. Их можно применять двояко: или два куска соединяют друг с другом при помощи воткнутого между ними штепселя (рис. 333), или штепсель снабжают винтовым зажимом для укрепления в нем проводящей проволоки и всаживают его в отверстие в одном куске металла (рис. 334). Эти штепселя особенно ценны потому, что они имеют очень малое сопротивление и потому могут быть применяемы повсюду там, где сопротивление сети не должно изменяться. Но при этом нельзя забывать, что латунь на лабораторном воздухе очень легко покрывается плохопроводящим слоем. Поэтому такого рода штепселя время от времени нужно чистить наждачной бумагой. Кроме того и в некоторых других отношениях со штепселями, которые должны давать соединение, свободное от сопротивления (в реостатах), надо обращаться очень осторожно. Конус никогда нельзя класть прямо на лабораторный стол или касаться до него пальцами. Когда реостат стоит без употребления, все штепселя надо оставлять лишь свободо синдящими в штепсельных гнездах. При употреблении реостата они должны быть ввернуты в них до конца. Время от времени надо конус протирать керосином. Тонкую и длинную форму штепселя нужно предпочесть толстой, вошедшей в употребление в последнее время.[2]

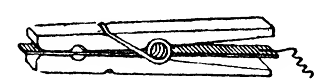


Рис. 332. Деревянный зажим для ответвлений.

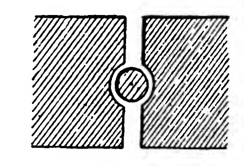


Рис. 333. Реостатный соединительный штепсель.

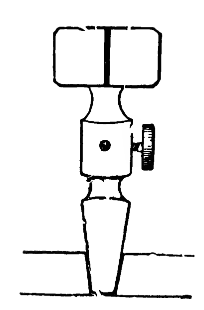


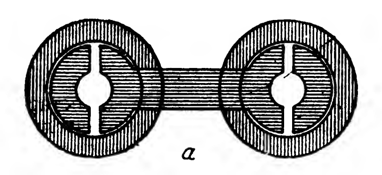
Рис. 334. Штепсель с винтовым зажимом для провода.

Сопротивление в месте соприкосновения штепселя,—вследствие того, что изолирующая пластина легко поддается давлению, — в сильной степени зависит от того, насколько плотно всажены соседние с ним штепселя. Устройство, предложенное Каллендаром, в значительной мере устраняет этот недостаток: штепсельные гнезда здесь окружены фар-

[1] White, Z. Instr. 34, 74 (1914).
[2] Ср. Kohlrausch, Wied. Ann. 60, 333 (1897).

форовыми кольцами. Рис. 335*a* показывает вид таких штепселей сверху, *b* — поперечный разрез последних.

Удобный, надежный и дешевый прибор для замыкания и размыкания тока в электрических цепях получается следующим путем: на маленькой доске два продолговатых плоских кусочка латуни при помощи винтовой клеммы и обыкновенного винта укрепляют таким образом, что один лежит горизонтально, прямо на доске, в то время как другой, при помощи прокладки из тонкого дерева, располагают на несколько миллиметров выше, и он на один сантиметр выступает над первым (рис. 336). К этой выступающей части приделан винт: ввинчивая его, включают ток; вывинчивая его, ток прерывают. В платиновых контактах нет необходимости, потому что места соприкосновения прочищаются благодаря винтовому движению. Принцип винтовых контактов допускает чрезвычайно разнообразное применение и может с большим успехом повсюду заменять употреблявшиеся до сих пор для этой цели штепселя, особенно благодаря тому, что здесь не имеется отдельных частей, которые легко можно затерять или испортить.



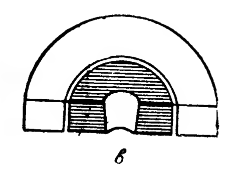


Рис. 335. Приспособление Каллендара для уменьшения сопротивления штепселей.

Для включения тока на короткое время служат, наконец, еще п р е р ы в а т е л и (ключи или тастеры) следующего устройства (рис. 337). Кусок листовой латуни, шириной в 1 см, толщиной в 0,1 см и длиной в

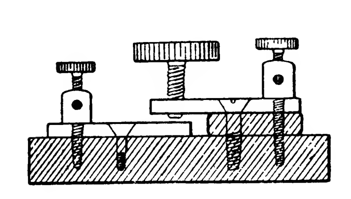


Рис. 336. Винтовой контакт.

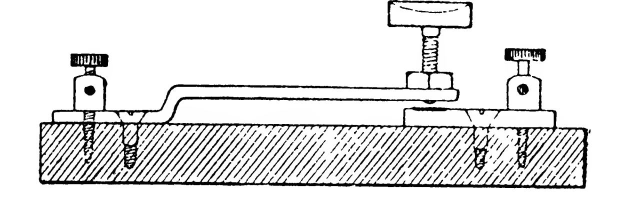


Рис. 337. Ключ-прерыватель («тастер»).

8—10 см, выгибают, как показано на рис 337, и приделывают при помощи винтовой клеммы и обыкновенного винта к дощечке. На свободном конце укрепляется винт с изолированной головкой из эбонита, положение которого устанавливается при помощи подвижной гайки. Под винтом располагают второй кусок латуни, который тоже снабжен винтовой клеммой. Для лучшей проводимости нужно припаять к плоско отшлифованному концу контактного винта платиновую пластиночку [1] и затем вторую (бо̀льшую) пластинку—на соответственное место другого куска латуни. Контактный винт устанавливают таким образом, чтобы он отстоял от пластины только на некоторую долю миллиметра, и тогда до-

[1] Вольфрам мало пригоден для слабых токов, так как он постепенно покрывается тонкой пленкой окиси.

статочно лишь очень слабого надавливания, чтобы установилось соприкосновение. Если ключ пружинит слишком сильно, то его можно сделать более податливым, утончив его напильником вблизи сгиба.

Такие приборы для замыкания и размыкания тока (ключи) служат, главным образом, для соединений с гальванометром и электрометром. Их помещают таким образом, чтобы во время наблюдения они были близко от руки и чтобы их можно было удобно нащупать рукой, не глядя на них. В некоторых случаях очень удобно помещать такого рода приборы на пол, чтобы их можно было пускать в ход, надавливая на них ногой. [1]

Очень разнообразными по своему применению являются способы, при которых соединение, практически не имеющее сопротивления, осуществляется при помощи ртути. Провода заканчиваются хорошо амальгамированными [2] медными проволоками; помещая два или несколько таких конца в общий сосуд с ртутью, можно получить желаемое соединение.

Ртутные чашечки можно приготовлять из различного материала. Там, где не требуется очень хорошей изоляции, можно проделать на дощечке из сухого дерева или в куске парафина отверстия, шириною от 0,6 до 1 см и приблизительно в 2 см глубиною; дно их полезно снабдить резиновой прокладкой и эти отверстия наполовину наполнить ртутью. Целесообразно снабжать дощечку узким выдающимся бортиком, чтобы удерживать разбрызгивающуюся ртуть; можно также эту доску поместить в маленькую прямоугольную чашку или в кювету, применяемую для фотографических целей. Хорошие чашечки для ртути можно делать также из резиновых пробок при помощи пробочного сверла; эти чашечки укрепляют сургучом на деревянную или тому подобную дощечку; если к концам проводов припаять булавки, то можно, просто вкалывая их в вещество, из которого сделана чашечка, избежать часто наблюдающегося и мешающего работе выскакивания концов проводников из ртути (Квинке). Для этой цели, между прочим, очень хорошо делать медные иглы, потому что цинк латунных игл легко растворяется в ртути и загрязняет ее так, что она начинает размазываться, в то время как медь растворяется в ртути лишь очень незначительно. Несколько менее надежными и обладающими бо́льшим сопротивлением являются

[1] При очень точных измерениях с гальванометрами такого расположения приборов следует избегать, так как возможно возникновение заметных термоэлектродвижущих сил вследствие неравенства температур на высоте пола и рабочего стола.

[2] Надо помнить, что амальгамированная медь покрывается в условиях лабораторного воздуха плохо проводящим слоем. При точных измерениях требуются поэтому особые колпачки, которые надеваются на эти медные проволоки, когда они в бездействии; кроме того, надо часто возобновлять амальгамирование.

Медные проволоки амальгамируются таким путем: их погружают через слой раствора азотнокислой закиси ртути, подкисленного азотной кислотой, в находящуюся под этим раствором ртуть, затем споласкивают их и отскребывают. Так как амальгирование является операцией, которую требуется производить очень часто, то надо иметь всегда наготове склянку с ртутью и подкисленным раствором азотнокислой закиси ртути, куда сливают все загрязненные ртутные остатки. Проволока, натертая ватой, смоченной технической концентрированной азотной кислотой с небольшим количеством азотнокислой ртути, амальгамируется моментально, даже если она не совсем очищена от обмотки.

Платина амальгамируется гальванически в подкисленном растворе азотнокислой закиси ртути. Если желательно, чтобы ртуть пристала очень прочно, то предварительно нужно, при помощи сильного тока, образовать водород на платине.

стальные иглы, которые, однако, в общем значительно чище; если их электролитически покрыть медью, то они также поддаются амальгамированию и дают достаточно пригодные и надежные контакты.

Очень аккуратные сосудики для ртути можно получить, пользуясь заплавленными стеклянными трубочками, приклеенными в углубления на дощечке. Чтобы устранить выскакивание проволок, последние припаивают к медным крючкам, которые укрепляются на дощечке (рис. 338). При ртутных контактах, которые нужно часто размыкать и замыкать, всегда полезно пользоваться подвижной подводкой. Такой выключатель легко можно приготовить собственными силами. Наклоняя прибор налево, получают контакт (рис. 339), направо—размыкание. Расположение контактов может быть, разумеется, произвольным; можно также присоединять их по нескольку сразу (рис. 340).

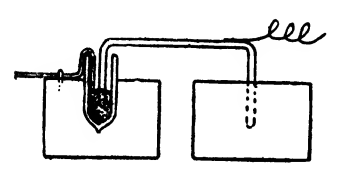


Рис. 338. Ртутный контакт в виде чашечки.

В некоторых случаях выгоднее вместо прямой трубки применять изогнутую. На рис. 341 изображена трубка такой формы, имеющая на

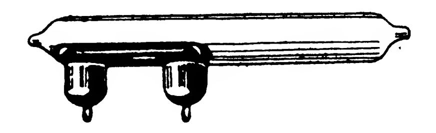


Рис. 339.

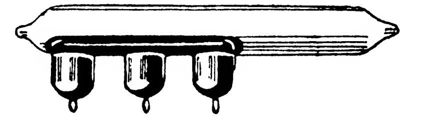


Рис. 340.

Закрытый ртутный контакт.

каждом конце по два провода и могущая, поэтому, служить в качестве переключателя. Проволоки из разных металлов, заменяющих платину (как это бывает на продажных инструментах), вызывают возникновение термоэлектродвижущих сил; если последнее нежелательно, — применяют п л а т и н у. Хорошо работает ртутный ключ системы Des Coudres. Стеклянный кран с приводящими трубками целиком наполнен ртутью; в обращенные наверх концы вставляют подводящие проволоки. Если ключ желают использовать, как переключатель, то отверстие в кране делают изогнутым под углом, соответствующим числу трубок. Или же делают несколько лежащих друг над другом проводок, включаемых одной и той же рукояткой.

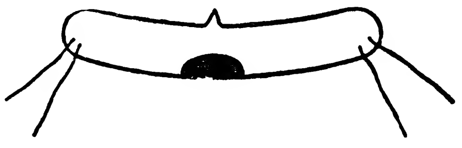
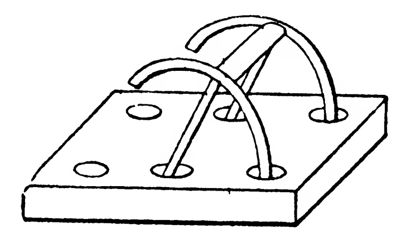


Рис. 341. Ртутный переключатель.

На одной общей доске можно располагать несколько ртутных чашечек и соединять их при помощи согнутых медных проволок, благодаря чему могут получаться самые разнообразные комбинации. Наиболее употребительным является п е р е к л ю ч а т е л ь (рис. 342), который состоит из шести чашечек; эти чашечки могут быть соединены между собой попарно при помощи двух, изолированных друг от друга треножных дужек. Когда дужка расположена, как изображено на рис. 342, соеди-

ченными между собой являются *2* с *3* и *5* с *6*; если переложить ее налево, образуется соединение *2* с *1* и *5* с 4.

Переключатель в том виде, как он изображен на рис. 342, служит для того, чтобы какую-либо цепь (напр. проводку гальванометра) попеременно присоединять к двум, друг от друга независимым цепям тока; концы общего участка соединены тогда с *2* и *5*, в то время как независимые цепи присоединены к *1*, *4* и *3*, *6*. Далее этот переключатель может



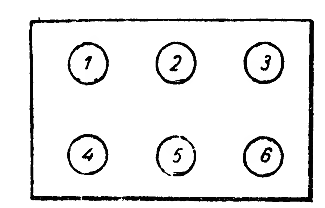


Рис. 342. Перекидной переключатель.

служить в качестве прибора, меняющего направление тока (крестовидный переключатель), если чашечки *1*, *6* и *4*, *3* соединить при помощи изолированных друг от друга проволок. В таком случае *2*, *5* соединяют с полюсами источника тока и продолжают соединять дальше от *3*, *6* и *1*, *4*. Если переключатель лежит направо, то ток, входящий в *2*, течет через *3* дальше; если он лежит налево, то ток идет от *2* к *1* и оттуда к *6*, в то время как *5* или *4* соединены с *3*. [1]

Другую форму переключателя тока показывает рис. 343. Дощечка *b*, снабженная двумя медными дужками, имеет стеклянную трубку *g*, которая может вращаться вокруг штифтика *s*. Этот последний укреплен на нижней доске *B*, которая имеет четыре ртутные чашечки. Подводящие ток проволоки вставлены в *1* и *3*, а отводящие проволоки — в *2* и *4*. Вращением столика на 90° направление тока меняется. Здесь, как и всюду, неподвижно укрепленные подводящие провода согнуты прямоугольно и укреплены проволочными крючками (или, в случае необходимости, вмазаны сургучной замазкой на воске) для того, чтобы избежать вращения.

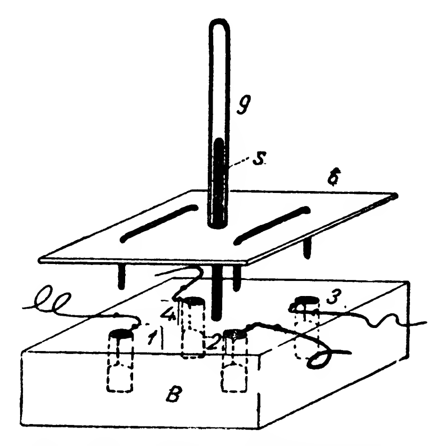


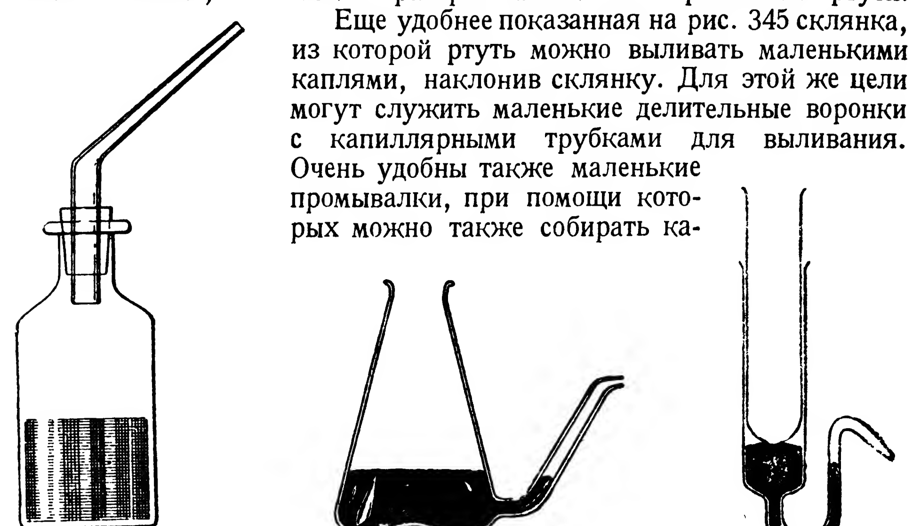
Рис. 343. Ртутный переключатель тока.

При пользовании ртутными соединениями нужно стараться работать аккуратно и не разливать ртуть. Это очень облегчается простым приспособлением, состоящим из склянки, емкостью приблизительно в 50 $см^3$, которая закрывается пробкой со стеклянной трубкой, вытянутой

[1] Относительно закрытой формы с подвижной ртутной каплей ср. Weber, Mech.-Ztg. **1910**, 154.

в толстостенный, согнутый под некоторым углом капилляр (рис. 344). Наклонением и вращением склянки можно легко наполнять даже очень маленькие чашечки, не опасаясь разбрызгивания или проливания ртути.

Еще удобнее показанная на рис. 345 склянка, из которой ртуть можно выливать маленькими каплями, наклонив склянку. Для этой же цели могут служить маленькие делительные воронки с капиллярными трубками для выливания. Очень удобны также маленькие промывалки, при помощи которых можно также собирать ка-



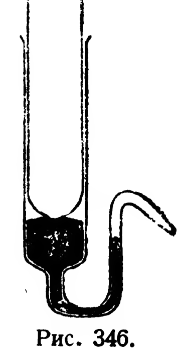


Рис. 344. Рис. 345. Рис. 346.

Различные формы склянок для ртути.

пельки ртути. Простой прибор для той же цели изображен на рис. 346. Он состоит из двух пробирок, одна из которых снабжена трубкой для откапывания (Геерваген). Легкое надавливание на внутреннюю трубку заставляет ртуть вытекать наружу небольшими порциями.

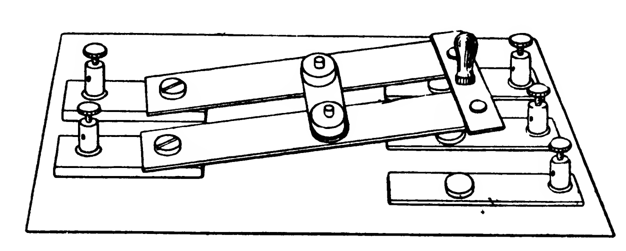


Рис. 347. Двухполюсный переключатель.

Последовательный переключатель. Легко, разумеется, можно создавать конструкции, аналогичные до сих пор приведенным приборам, для одновременного включения и выключения нескольких цепей или разветвлений тока с тем, чтобы производить это только одним движением руки. Например, можно два простых рычажных переключателя при помощи поперечной перекладины превратить в двойной (двухполюсный) переключатель (рис. 347); можно далее два изолированных друг от друга контакта передвигать одновременно по двум концентрическим круговым вырезам или, наконец, соединить два изолированных друг от друга «рубильника» с одной рукояткой и одной осью (рис. 348).

Затем иногда бывает желательно очень быстро попеременно включать и выключать несколько цепей тока. Этого можно достичь при пользовании рубильниками (рис. 348), делая одно лезвие значительно шире

другого[1] или устанавливая контактные пружины на различной высоте; при пользовании же рычажными переключателями с рукояткой можно нижние контактные полосы делать различной длины (рис. 349). Существует еще много других различных способов. Ключ, действующий от нажима, описан в главе 19.

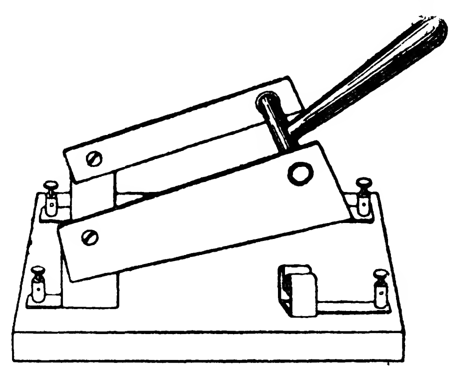
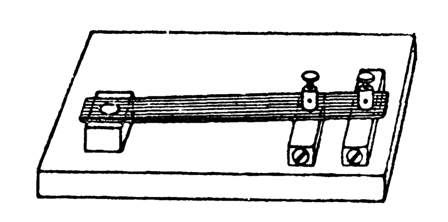


Рис. 348. Асинхронный рубильник.

Вентильные элементы и выпрямители. Вентильные элементы суть аппараты, которые пропускают ток главным образом лишь в одном направлении, а в другом его прерывают. Поэтому они могут применяться для того, чтобы исключить нежелательное направление тока, или с тем, чтобы из переменного тока выделить только одно направление. При помощи некоторых специальных соединений они дают также возможность использовать вторую фазу переменного тока в противоположном направлении, так что приемник тока питается не только периодически прерываемым, но и почти стационарным постоянным током. Такого рода устройства называются выпрямителями. Их применяют как для очень слабых измерительных токов, так и для сильных рабочих токов.

Электролитические выпрямители[2] годятся только для малых напряжений; более высокие напряжения дают только алюминий в углекислом или в борнокислом аммонии (а также тантал). Эти алюминиевые элементы закрывают доступ в раствор положительному току. В качестве противоположного электрода пользуются платиной или свинцом.



Рис, 349. Рычажной переключатель с рукояткой.

Для малых сил тока (до 0,2 ампера) годятся наполненные разреженным газом трубки (неоновые лампы), кристаллические детекторы и калиевые фотоэлементы (ср. глава «Оптика»). Большие мощности достигаются при помощи оксидкатодных трубок по Венельту и особенно при помощи «ртутных выпрямителей», которые закрывают доступ положительному току в направлении от ртути к другому электроду.[3]

Для того, чтобы выпрямительные элементы, имеющие только два электрода, превратить в выпрямители, можно в каждом отдельном случае

---

[1] Ср. White, J. Am. Chem. Soc. 36, 1856 (1914).

[2] Подробности см. у Günther-Schulze, Ergebn. d. exakten Naturwiss. m. 3, 1924; Helios 1925; см. также W. Jaeger, Elektr. Messtechnik, 2-е изд. 1924.

[3] Относительно этих и еще других «электронных трубок» ср. гл. 17; см. далее v. Hippel, Die Elektronenröhre in der Messtechnik; «Radio-Export» № 4 и 6 (Лейпциг, Hachmeister и Thal); см. также предыдущее примечание.

применять различного рода соединения. Наиболее употребительно данное на рис. 349. Для этого типа необходимо иметь четыре одинаковых элемента V_1, V_2, V_3 и V_4; при этом переменный ток одного направления протекает только через V_1 и V_3, а другого — только через V_2 и V_4; таким образом приемник тока L все время испытывает толчки постоянного тока. Относительно других типов соединений см. цитированную выше литературу.

К выпрямителям относится также термокрест. Он пригоден только для измерительных целей и представляет собою тепловой прибор, в котором развивающаяся в D теплота измеряется непосредственно присоединенным в этой точке термоэлементом T (рис. 351). Таким образом в D действует, если не принимать во внимание потери, квадрат эффективной силы переменного тока, вследствие чего чувствительность возрастает пропорционально силе тока. Для уменьшения потерь от лучеиспускания—D и T заключают в вакуумную трубку и, чтобы уменьшить теплопроводность в металле, применяют тонкие проволоки.

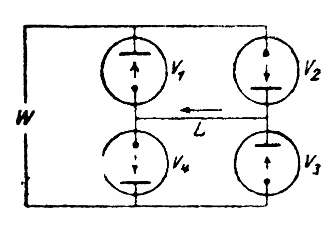


Рис. 350.
Схема выпрямителя.

Обычно скрещивают две проволоки D_1 и D_2 из термоэлектрически-различных металлов (напр., Fe, константан) так, как показано на рис. 352, иногда сваривая место скрещения.[1] Если это последнее очень мало,

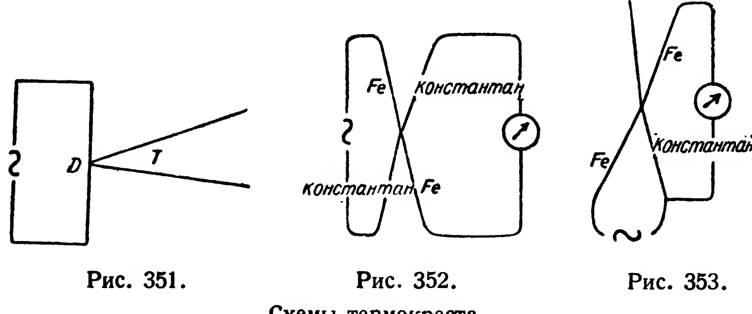


Рис. 351. Рис. 352. Рис. 353.
Схемы термокреста.

т. е. его сопротивлением по сравнению с сопротивлением гальванометра можно пренебречь, то и при этой схеме, при симметричном переменном токе, получается лишь джоулева теплота, а не теплота Пельтье.[2]

Если место скрещения протяженно, то часть переменного тока поступает в гальванометр, что при низкой частоте (меньше 50 периодов в секунду, а при инструментах с малым моментом —и при более высокой частоте) может вызвать колебания указателя, мешающие резкой установке стрелки или зайчика при отсчете.

[1] Ср. Klemencic, Ann. Physik (3) **42**, 416 (1897); W. Voege, Elektrotechn. Z. **1906**, 467; Diesselhorst, Verh. Dtsch. phys. Ges. **4**, 23 (1923).

[2] Теплота Пельтье развивалась бы пропорционально силе тока; она могла бы возникать при несимметричных переменных токах.

Так же может влиять переменный ток, если, как это неоднократно случалось, [1] не включить одно из плеч креста, как показано на рис. 353. При такой схеме и при симметричном переменном токе возникает явление Пельтье, так как одно из плеч термоэлемента нагревается, а другое — нет, и так как теплоп оводности металлов различны. [2]

Гальванометр. Этот наиболее употребительный из всех электрических измерительных приборов в настоящее время изготовляется в таком большом числе самых разнообразных и в большинстве случаев вполне пригодных форм, что для описания и характеристики их здесь просто не хватило бы места. [3] Можно только упомянуть, что для наших целей пригодны, главным образом, только две формы: гальванометр с катушкой (с подвижной катушкой и неподвижным магнитом) и гальванометр со стрелкой (с неподвижной катушкой и подвижной системой магнитов). [4] Для огромного большинства электрохимических целей достаточно пригодны гальванометры с катушкой, несмотря на их видимо меньшую чувствительность. К тому же эти гальванометры имеют целый ряд преимуществ сравнительно с гальванометрами со стрелкой: меньшую чувствительность в отношении сотрясений; возможность пользоваться ими во всех азимутах; гораздо меньшую чувствительность в отношении находящихся по соседству железных масс, магнитов и токов; более точную пропорциональность между отклонениями и силой тока. Установка прибора почти или часто совсем апериодична, что во многих случаях представляет скорее преимущество, чем недостаток.

---

[1] См. Diesselhorst, цит. выше; W. Gerlach, Physikal. Z. **21**, 550 (1920).

[2] Термокресты такого рода применяли для измерения электропроводности электролитов с мостиком Уитстона (см. гл. 16, стр. 500). Они оказались неравноценными по чувствительности с электронными лампами и с «детекторами» в соединении с гальванометрами. Детекторы — в форме «сухих выпрямителей тока» — применяются в настоящее время при устройстве измерительных приборов переменного тока (до 10^{-5} амп.).

[Наиболее распространенным является выпрямитель, состоящий из пластинки красной меди, покрытой тонким слоем закиси меди и прижатой к ней свинцовой пластинки. Такая пара обладает униполярной проводимостью (с коэф. выпрямления 10^3—10^4). Подробности см. «Техника физического эксперимента», под редакцией акад. А. Ф. Иоффе, Ленинград (1927).] *Прим. пер.* (*П. Н.*).

[3] См. относящееся сюда: De Coudres, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 513 (1896 до 1897); Ayrton и Mather, Phil. Mag. (5) **46**, 350 (1898); Kümmel, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 256 (1900—01); Du Bois и Rubens, Wied. Ann. **48**, 247 (1893); Einthoven, Ann. d. Physik (4) **21**, 483 и 665 (1906) и особенно общая сводка Hausrath'a, Helios **15**, № 15, 19, 29 (1909); там же обзорная таблица мощности и пр. различных приборов. Относительно условий чувствительности гальванометра с вращающимися катушками ср. W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrum. **23**, 261, 353 (1903); **28**, 206 (1908); Ann. d. Physik (4), **21**, 64 (1906); Dibbern, Zeitschr. f. Instrum. **31**, 105 (1911); H. Zahn, там же **31**, 145 (1911); White, Phys. Rev. **19**, 305 (1904); **23**, 382 (1906) и особенно Diesselhorst, Zeitschr. f. Instr. **31**, 247 (1911). Элементарный обзор и характеристика важнейших приборов см. у Hausrath, Mech.-Ztg. **1911**, 209 и 222. Подробное описание у W. Jaeger, Elektrische Messtechnik. 2-ое издание (1922). [По русски: Отто Вернер, «Чувствительные гальванометры постоянного и переменного тока», пер. с нем. КУБУЧ, Ленинград, 1933]. *Прим. ред.*

[4] В качестве чувствительного прибора для показания тока может служить капиллярный электрометр (см. ниже). При пользовании компенсационным методом очень пригоден в качестве показателя нулевой точки телефон, приводимый в действие интермиттирующим постоянным током. Ср. F. Fischer, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 18 (1903).

Главнейшие недостатки такого гальванометра следующие: зависимость затухания от внешнего сопротивления; [1] упругое последействие подвешивающей ленты, [2] которое может вызывать длительное многодневное смещение нулевой точки в свеже наложенном приборе, и наконец, меньшая чувствительность. [3] Действительно, в хороших гальванометрах с катушкой при продолжительности установки в 10 сек., при расстоянии на шкале в 100 см (ср. дальше) и при сопротивлении в w *ом*, отклонение составляет $10\sqrt{w}$ мм на микроампер, соответств. $\frac{80}{\sqrt{w}}$ мм на микровольт (10^{-6} вольт) (оно вряд ли может быть доведено выше $80\sqrt{w}$, соотв. $\frac{80}{\sqrt{w}}$ мм). Такого же отклонения можно добиться в астатических гальванометрах со стрелкой, употребляя короткие, сильно намагниченные иглы и узкую обмотку, совершенно примитивными средствами; в лучших имеющихся в продаже приборах [4] отклонение приблизительно в 80 раз больше. Чувствительность прибора со стрелкой к сотрясениям уменьшается, если применять способ подвеса Юлиуса, [5] при котором точка подвеса нити совпадает с центром тяжести всего прибора — именно в плоскости точек подвеса. Влияние магнитных возмущений можно устранить, окружая весь прибор мягким железом. [6]

В качестве вполне пригодной замены подвеса Юлиуса во многих случаях могут служить подставки, составленные из тяжелых и поглощающих колебания частей. На консоли, укрепленной в прочной капитальной стене, помещают четыре мешка с песком, а на них — мраморную пластину, опирающуюся на них своими углами; на эту пластину кладут еще 4 мешка и наконец вторую мраморную пластину. [7]

При заказе и приобретении гальванометров надо обращать внимание, во-первых, на то, чтобы имелись сменные катушки с различной обмоткой для того, чтобы по мере надобности можно было бы иметь большую

---

[1] Этот недостаток может быть уменьшен при помощи особых «демпфирующих» приспособлений, например, при помощи нескольких короткозамкнутых витков, или применением шунта подходящего сопротивления или добавочного сопротивления — в первом случае за счет скорости установки, в двух других случаях — за счет чувствительности прибора. Надо испробовать различные соединения.

[2] В качестве материала для этого очень часто служит фосфористая бронза. Полоска в 0,01 мм толщиной и 0,2 мм шириной выносит максимальную нагрузку приблизительно в 100 г, не разрываясь. Ток, бо́льший чем 0,1 ампер, вредит ее эластичности, а при приблизительно 1 ампере — она перегорает. О кручении нитей см. J. Königsberger, Z. Physik **40**, 729 (1926). Кварцевые нити имеют несколько меньшее упругое последействие; они должны быть посеребренными (ср. стр. 142 и 401).

[3] Меньшая чувствительность вызывается главным образом трудностью, с которой приготовляется хорошо проводящий подвес малой направляющей силы для подвижной катушки.

[4] Du Bois и Rubens — см. дальше; имеется более дешевый прибор Шиманского, сделанный по тому же типу.

[5] Wied. Ann. **56**, 151 (1895) и Z. Instrum. **16**, 268 (1896). Ср. далее White, Drud. Ann. **22**, 195 (1907). Относительно еще одного простого устройства ср. W. Volkmann, Phys. Z. **12**, 75 (1911).

[6] Du Bois и Rubens, Drud. Ann. **2**, 84 (1900). Неастатический шаровой панцырный гальванометр является более предпочтительным. Относительно мер предосторожности при одновременном употреблении железного предохранителя и подвеса Юлиуса ср. Z. Instr. **19**, 243 (1899).

[7] Ср. Drucker, Jiméno и Kangro, Z. physikal. Chem. **90**, 519 (1915).

чувствительность по отношению к току или большую чувствительность — к напряжению (см. ниже); затем необходимо следить за тем, чтобы наблюдения были возможны при всех азимутах при помощи поворота зеркальца или его оправы и, наконец, чтобы подвешивающая нить в приборах со стрелкой не была бы слишком длинной. Для того, чтобы ограничить закручивание этой нити, часто и сейчас еще, особенно в Германии, конструируют чрезмерно длинные подвесы, которые вызывают очень неудобную в работе неустойчивость и чувствительность к сотрясениям. Нить должна быть не длиннее 10 см; при применении кварцевых нитей совершенно достаточна длина в 5 см, а в большинстве случаев ее длину можно уменьшить еще больше. [1]

Баллистический гальванометр.[2] В некоторых случаях рекомендуется употреблять совершенно апериодически колеблющийся прибор, показывающий один короткий импульс тока, который прекращается, прежде чем начинаются колебания. Это «баллистическое» действие достигается путем особого рода обмотки и демпфирования, а также путем увеличения механической инерции системы подвеса навешиванием на нее маленьких грузов. Максимальное отклонение устанавливается приблизительно в течение 10 сек.; калибровка производится пропусканием определенных количеств электричества при помощи разряда конденсатора.

Очень важной, существенно новой формой, с высокой чувствительностью по отношению к току и малой — к напряжению, является струнный гальванометр.[3] Проводящая струна, лучше всего из очень тонкой (несколько микрон) посеребренной[4] кварцевой нити, натянута между полюсами сильного магнита. Сила поля и натяжение струны определяют чувствительность и могут быть регулируемы. Протекающий через струну ток вызывает отклонение из (по возможности гомогенного) поля. Струну поэтому наблюдают в направлении поля, т. е. через отверстия, перфорированные в полюсном башмаке наконечника магнита или непосредственно при помощи сильного микроскопа или косвенным путем — посредством фотографирования.[5] Чувствительность прибора к току очень велика — до 10^{-12} ампера; струна

---

[1] Работа с очень тонкими коконовыми (шелковыми) и кварцевыми нитями в значительной степени облегчится, если концы их снабдить маленькими шариками из сургучной замазки и если при работе пользоваться черной стеклянной доской в качестве подставки. Нить приклеивается к держателю и к системе магнитов каплей расплавленного шеллака. Очень удобны кварцевые нити, которые на концах имеют крючки. Относительно их приготовления собственными силами ср. Benedicks, Z. Instr. **42**, 367 (1922).

[2] Подробности о баллистических гальванометрах см. Cl. E. Davis и Gl. M. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2053 (1928); W. P. White, Physic. Rev. **23**, 382 (1906); Zeleny, там же **23**, 399 (1906); кроме того в цит. на стр. 399 трудах Kohlrausch'a, W. Jaeger'a, Mayer'a и, особенно, в книге О. Вернера «Чувствительные гальванометры».

[3] W. Einthoven, Ann. Physik (4) **12**, 1059 (1903); **14**, 182 (1904); **21**, 483 и 665 (1906). Относительно теории ср. далее Crehore, Phil. Mag. **28**, 207 (1911). О конструировании и условиях работы см. Hausrath, Helios **1911**, № 9 и 10.

[4] Относительно способа делать струну проводящей при помощи электрического распыления ср. Bestelmeyer, Z. Instr. **25**, 339 (1905); Gildemeister, Z. biol. Techn. **3**, 38 (1913); Williams, Physic. Rev. **4**, 517 (1914); Neuscheler, Ann. Physik (4) **34**, 159 (1911).

[5] Можно сфотографировать одновременно со струной и координатную сеть.

отзывается моментально и при том при соответственно установленной чувствительности — апериодически. Преимущество прибора состоит, во-первых, в возможности сообщать ему любую, точно определенную чувствительность и, во-вторых, еще и в том, что работа его не страдает в заметной степени от внешних механических и магнитных влияний.

Отсчет гальванометра производится помощью стрелки или отраженного на шкале светового изображения или же помощью зеркальца и шкалы.

Точность отсчета стоит всегда в зависимости от надежности отклонения, потому что, особенно в гальванометрах со стрелкой, могут сказываться случайные механические и магнитные влияния. За меру точности отсчета берут двойную величину возможных случайных нарушений (см. стр. 404).

Мерой чувствительности в большинстве случаев выбирается чувствительность по току, т. е. отклонение в миллиметрах на каждый микроампер — при расстоянии шкалы в 1000 мм и продолжительности колебания в 10 сек. Для многих целей не менее важна чувствительность по напряжению, т. е. отклонение в миллиметрах на каждый микровольт при расстоянии шкалы в 1000 мм и продолжительности колебания в 10 сек. Последняя получается (в первом приближении) делением чувствительности по току на общее сопротивление цепи.

Собственно характерным для конструкции гальванометра является произведение обеих чувствительностей (нечто вроде «чувствительности по эффекту»), потому что при данной конструкции (т. е. при данном объеме обмотки) один лишь выбор проволоки и последовательное или параллельное включение обмоток очень сильно увеличивает одну чувствительность за счет другой, так что произведение остается в широких пределах приблизительно постоянным. Чем толще проволока в катушке, тем больше в общем чувствительность к вольтажу, и наоборот.

Между тем, в качестве практической меры обычно применяемой чувствительности применяется обратная величина «порога» тока или напряжения, т. е. таких величин, которые показывают значительно большие (напр., в два раза большие) отклонения, чем те, которые вызываются случайными и неподдающимися влиянию нарушениями. Если, например, эти случайные влияния не существовали бы, чувствительность по току, так же, как и чувствительность по напряжению каждого гальванометра, могла бы, разумеется, быть произвольно увеличена только лишь при помощи усиления оптической части. Но так как эти случайные влияния неизбежны, и они сказывались бы в той же мере, в какой усилилась бы оптическая часть, оптическое увеличение стоит усиливать лишь до тех пор, пока не сделаются заметными эти случайные, зависящие от внешних причин колебания при неработающем гальванометре.

С этой точки зрения правильно использованная чувствительность гальванометра с катушкой по меньшей мере равна чувствительности гальванометра со стрелкой, потому что гальванометр с катушкой допускает, благодаря устойчивости своей нулевой точки и малой чувствительности к внешним влияниям, значительно большие оптические увеличения, чем гальванометр со стрелкой. [1] В хорошо юстированных

[1] Ср. Lehfeldt, Phil. Mag. (6), 5, 672 (1903).

и хорошо установленных гальванометрах с катушкой предел оптическому увеличению кладет в большинстве случаев одновременное действие двух факторов: случайные колебания и влияние краев зеркальца (которые действуют, как края диафрагмы), дающих неотчетливое изображение вследствие диффракционных явлений.

При помощи усилителей (реле) можно иногда значительно повысить чувствительность гальванометра. Но это достижимо лишь в том случае, если помехи растут не в той же пропорции, как чувствительность, т. е. если не уменьшается острота установки указателя. Естественный предел повышения чувствительности определяется механическими свойствами системы (Бруновское движение).[1]

Отсчет показаний при помощи стрелки[2] обыкновенно применяется только в менее точных приборах. Между тем теоретически он превосходит отсчет при помощи зеркала и шкалы.[3] Чувствительность его пропорциональна длине стрелки и может быть повышена при оптическом увеличении. Очень легкие и негнущиеся стрелки можно получать, вытягивая тонкостенные стеклянные трубки; на месте отсчета трубка еще раз вытягивается очень осторожным нагреванием, так что на конце получается острие, как у иглы; это острие надо зачернить. Можно также острие приготовить из темного волоса из кисти для акварельных красок, который вклеивается в отрезанный конец стеклянного капилляра при помощи капли шеллакового лака. Таким путем можно значительно повысить точность отсчета; однако это стоит проделывать только в гальванометрах с катушкой, потому что в гальванометрах со стрелкой вынужденная близость наблюдателя (что почти всегда влияет на магнитное поле) легко изменяет положение магнитной стрелки.

Объективный отсчет при помощи отбрасывания световой метки («зайчика») производится таким образом, что в качестве зеркала служит вогнутое зеркальце с большим фокусным расстоянием (0,5 до 1 м); в том случае, когда прибор имеет плоское зеркало, световую метку получают при помощи линзы, и зеркальце ставят по пути луча. Такого рода отсчет очень удобен, может быть проделываем с помощью очень простых оптических средств, но не так точен, как отсчет при помощи зрительной трубы и шкалы.

Обыкновенно гальванометры снабжены плоскими зеркальцами; поэтому сначала надо описать применение этих последних. К керосиновой лампе или к ауэровской горелке, но лучше всего к нернстовской лампе, которые могут перемещаться вверх и вниз на подставке, прикрепляется металлический цилиндр (из тонкой листовой латуни), который внутри выложен асбестовой бумагой и может быть помещен над стеклянным цилиндром лампы таким образом, что, хотя он и задерживает большую

---

[1] См. Ising, Phil. Mag. (7), 1, 827 (1926).

[2] В стрелочных приборах более тонкой конструкции применяется либо установка оси на подшипниках, либо подвес качающейся системы на нити или на ленте. Эти приборы по большей части строятся по принципу вращающейся катушки. Наиболее чувствительные типы строит Сименс и Гальске для термоэлементов (10^{-4} вольт на деление и около 10^{-11} ватт; сопротивление — несколько сот ом) и особенно Гартман и Браун (5 и 500 ом). Этот прибор может также применяться в качестве баллистического (ср. стр. 401).

[3] Ср. Wadsworth, Phil. Mag. (5), 44, 85 (1897).

часть света, но не препятствует притоку воздуха к горелке. Наверху, где пламя наиболее светлое, в цилиндре имеется круглое отверстие диаметром от 1 до 2 см, поперек которого напаяна тонкая металлическая проволока. Выпуклая линза с фокусным расстоянием приблизительно в 50 см (дешевле всего стекло для очков) бросает на зеркальце свет от лампы, удаленной приблизительно на 1 м. В пучке отраженного света помещают миллиметровую шкалу и линзу передвигают затем взад и вперед до тех пор, пока на шкале не появится резкое изображение проволочки. Вместо лампы и проволочки можно употреблять обыкновенную лампочку накаливания с нитью. Можно также в обыкновенной лампочке накаливания выделить короткую прямую часть при помощи диафрагмы. Шкалы обыкновенно делаются прозрачными или изготовляются из тонкой бумажной или полотняной кальки.

Резкие отсчеты можно получить, применяя вместо плоского зеркальца — вогнутое. Здесь также очень целесообразно употреблять выпуклые стекла для очков с радиусом кривизны от 2 до 4 м; стекла эти с одной стороны серебрят, покрывают лаком и употребляют в качестве вогнутого зеркала. [1] Для того, чтобы момент инерции сделать возможно меньшим, выбирают самые тонкие и маленькие стекла.

Нечто среднее между объективным отсчетом и отсчетом по шкале при помощи трубы представляет собой так называемый отсчет по коллиматору. В этом случае изображение шкалы, как при объективном методе, проектируется на другую плоскость и там отсчитывается при помощи окуляра (с микрометром). Этот несколько неудобный и кропотливый метод дает, однако, возможность получать наиболее сильное оптическое увеличение.

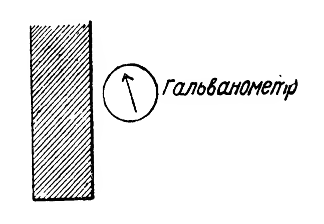
Отсчет при помощи зрительной трубы и шкалы — широко распространен. [2] При установке прибора сначала надо привести в порядок гальванометр: опускают арретир, осторожно поднимают подвес, вращают винтовые ножки, и таким образом подвижные части делаются совершенно свободными; плоскости витков в гальванометрах со стрелкой придают направление с севера на юг (в гальванометрах с катушкой — вращением кнопки, на которой подвешена проволока), — направление, параллельное линии, соединяющей полюса магнитов. После этого зрительную трубу направляют на зеркальце и устанавливают зеркальце сначала на-глаз по возможности перпендикулярно к оси трубы. Для этой цели, при работе с гальванометрами с катушкой, часто приходится вращать весь прибор; в гальванометрах с вращающимся зеркальцем захватывают ось, вокруг которой вращается зеркальце с оправой, неспособным намагничиваться пинцетом (целлулоидным или латунным) и придают зеркальцу желаемое положение, осторожно надавливая на него и постукивая его легкой деревянной па-

[1] Quinke, Wied. Ann. **48**, 28 (1893). Относительно серебрения стекла химическим путем ср. стр. 142; относительно приготовления зеркал помощью распыления см. Lauch, Ann. Physik (4), **74**, 63 (1924) и выше — стр. 140.

[2] Относительно полиоптического приспособления для многократного отражения ср. W. H. Julius, Z. Instr. **18**, 205 (1898). Действительное уточнение отсчета с помощью очень простых средств описал Мёбиус; ср. относительно этого гл. «Оптика». О регистрирующих приборах ср., напр., Z. Instr. **24**, 350 (1904) и каталоги фабрик, изготовляющих гальванометры.

лочкой. Затем помещают глаз или, еще удобнее, кусочек зеркала, в котором отражается зеркальце гальванометра, перед объективом трубы и, передвигая шкалу, стараются найти правильное положение последней. Это можно облегчить, предварительно перемещая в пространстве светлый предмет (горящую свечу, лист бумаги) и находя положение, при котором он делается видимым в зеркальце гальванометра. Если теперь поместить на ту же высоту шкалу, то она делается видимой через трубу при незначительных смещениях окуляра. Перемещая трубу и шкалу или соответственно наклоняя трубу, мы приводим изображение шкалы в середину поля зрения.

Наиболее выгодной установкой при дневном свете является показанная на рис. 354, при которой гальванометр и трубу нужно представить себе расположенными на стенных кронштейнах.



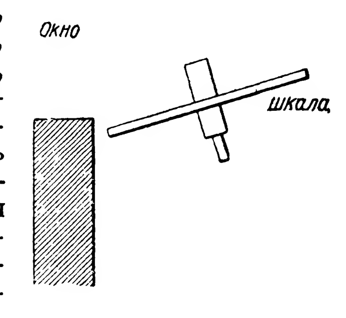


Рис. 354. Установка гальванометра при дневном свете.

Для вечернего (искусственного) освещения целесообразным является горизонтальный цилиндрический параболический рефлектор, согнутый из листового никкеля (или из картона, оклеенного станиолем или никкелевой фольгой), который снабжен двумя отверстиями такой ширины, чтобы через них могло проходить ламповое стекло. [1] Очень удобно также применять лампочки накаливания удлиненной формы. Рефлектор устанавливается таким образом, чтобы шкала была освещена по возможности равномерно; глаз защищают от бокового света экраном из тонкого темного картона, который подвешивается к трубе. [2]

Расстояние, с которого ведутся наблюдения, зависит существенным образом от увеличения, даваемого трубой; наиболее употребительны расстояния в 1—2 м. Увеличение отклонения на шкале, вызываемое увеличением расстояния, представляет собой только кажущееся преимущество, потому что каждая часть шкалы кажется соответственно уменьшенной, и ее можно вообще заменить шкалой с более мелкими делениями; кроме того надо иметь в виду, что сила света обратно пропорциональна квадрату расстояния.

Величина угла отклонения при малых отклонениях, приблизительно до 70 мм на 1 метр расстояния шкалы, т. е. в 4°, с точностью до 0,1% равна

$$a = \frac{e}{2A}$$

где e — отклонение на шкале, а A — расстояние. Допустимое увели-

[1] Часто достаточно приклеивать станиоль прямо на стекло лампы.

[2] Подробности относительно освещения шкалы и методов отсчета см. у Hausrath'a (l. c.). Шкала со светлыми штрихами на темном фоне описана Martens'ом, Z. Instr. 17. 298 (1897). Ср. также гл. «Оптика».

чение зависит от целого ряда обстоятельств, вредно отражающихся на измерениях (сотрясения, магнитные возбуждения; см. выше).

Большое влияние оказывает качество зеркальца — особенно при более сильных увеличениях; в продаже имеются хорошие и очень тонкие зеркала. [1] При укреплении их надо соблюдать осторожность, чтобы не прогнуть их односторонним давлением. Часто применяемое приклеивание магнитов к задней стороне зеркала портит последнее. Лучше всего зеркальце в легкой, напр., в бумажной оправе укреплять в трех точках, избегая давления. Зеркальца из несколько более толстого стекла не требуют такого рода предосторожностей.

Если хотят использовать покровные стеклышки, применяемые в микроскопии, то надо брать небольшие кусочки последних, шириной максимум в 5 мм, и отбирать лучшие из большого числа их до или после посеребрения. Отбор до серебрения производится проще всего таким путем: стеклышко кладут на подкладку и получают в нем отражение какого-нибудь предмета с резкими границами (переплет оконной рамы, черная кисея на прозрачной бумаге) при почти скользящем свете. Глаз находится при этом на расстоянии 25 см от стеклышка. Или стеклышко кладут на оптически плоскую поверхность (напр. поверхность призмы) и получают в нем отражение натриевого пламени. Полосы интерференции должны располагаться при этом по возможности параллельно и без центра симметрии.

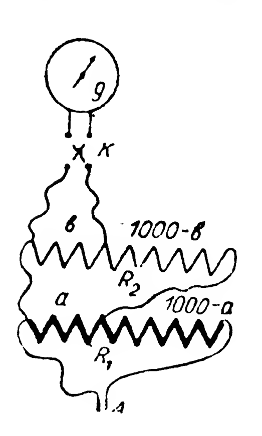


Рис. 355. Понижение силы тока в гальванометре.

Если гальванометр должен быть использован при нулевых методах в качестве гальваноскопа, то часто достаточно бывает более простая конструкция его — без трубы. Простым глазом визируют, на расстоянии приблизительно в 1 м, в зеркале какой-нибудь резко очерченный светлый предмет (напр. нить лампочки накаливания), и направление зрения устанавливают при помощи какого-либо простого визирного приспособления (диоптра). При отклонениях изображение предмета перемещается.

Часто бывает желательно, чтобы отклонения направо и налево были бы симметричными. Для этого надо подвесы, катушки и зеркала вращать по отношению друг к другу. Для установления малых, но постоянных сил тока в гальванометре служит показанная на рис. 355 схема соединений, которая одновременно может служить для целей определения чувствительности гальванометра, так же как и для установления величины отклонений в амперах или вольтах. Аккумулятор A, электродвижущая сила π которого точно определена, замкнут через реостат в 1000 ом (R_1); концы сопротивления a замкнуты в свою очередь через другой реостат в 1000 ом (R_2); от концов сопротивления b на этом реостате проволоки ведут к коммутатору k, а оттуда — к гальванометру (рис. 355). Если сопротивление гальванометра обозначим через W и сопротивление b мало по отношению W, a — мало по отношению к 1000, то через галь-

[1] Ср. W. Volkmann, Physikal. Z. 12, 76 (1911).

ванометр протекает ток в $\frac{\pi \cdot a \cdot b}{1\,000\,000\, W}$ ампер и на концах сопротивления гальванометра имеется разность потенциалов, равная $\pi a b 10^{-6}$ вольт.

Вместо аккумулятора можно взять нормальный элемент достаточной величины (ср. гл. 15); в таком случае контролировать напряжение не требуется.

Серебрение зеркал гальванометра производится согласно данным, приведенным уже на стр. 142 для зеркал; последними пользуются со стороны металла. [1]

Амперметры и вольтметры с прямым отсчетом по стрелке в настоящее время имеются в продаже в вполне пригодных формах в таком количестве, что описание их можно опустить. Для наших целей в первую очередь важны более дешевые, но менее постоянные приборы системы Карпантье [2] (подвижная магнитная стрелка в магнитном поле) и более чувствительные постоянные, но более дорогие [3] приборы с подвижной катушкой в магнитном поле. В последних достигается максимальная чувствительность приблизительно в 20 $\sqrt{w}$ мм на миллиампер, т. е. $\frac{20}{\sqrt{w}}$ мм на милливольт — если катушка колеблется между остриями; при катушке, подвешенной на нити, чувствительность равняется приблизительно $200\sqrt{w}$ мм на миллиампер; в приборах с катушкой, подвешенной на острие, она равна приблизительно половине этой величины. Нельзя забывать, что все эти приборы являются прежде всего только измерителями тока — они служат для измерения проходящего через прибор тока — и что шкала вольтметра разделена соответственно произведению из силы тока на сопротивление прибора, этим самым показывая падение напряжения между клеммами. Если сопротивление прибора известно, то прибор может быть использован и как амперметр, и как вольтметр. Поэтому, чрезвычайно удобно довести сопротивление прибора до какого-нибудь округленного значения, что можно сделать включением добавочного сопротивления и что часто практикуется уже заводами. От включения добавочного сопротивления шкала амперметра, разумеется, не меняется, однако шкала вольтметра меняется значительно. Так как ведь только определенная часть тока, который требуется измерить, ответвляется в прибор, то по этому же принципу он может быть применен и для измерения более сильных токов (см. дальше). При пользовании вольтметром для определения э. д. с. элемента нельзя забывать, что показания только в том случае можно считать правильными, если сопро-

---

[1] Подробности см. у E. v. Angerer, Handb. d. Experimentalphys.; т. I. 370 (Лейпциг).

[2] Наиболее известны следующие фирмы, изготовляющие эти приборы как более тонкой, так и более грубой конструкции, а также гальванометры: Сименс и Гальске — Берлин, Сименсштадт; Гартман и Браун, Франкфурт на Майне; «Надир», Deutsche Land- u. Seekabelwerke в Кельне-Ниппес; Д-р Т. Горн — Лейпциг — Гросцохер; Гуггегеймер — Нюрнберг; Эдельманн — Мюнхен; Вестон и К° в Ньюарке; Кембриджская К° по изготовлению научных приборов; Лидс и Нордтруп, Филадельфия и мн. др. В последнее время изготовление точных гальванометров начато в мастерских Ленинградского Университета.

[3] Можно сэкономить половину стоимости, если покупать неградуированные приборы — с произвольной шкалой — и затем выверять их собственными силами (см. гл. «Электродвижущая сила»).

тивление элемента исчезающе мало по сравнению с сопротивлением прибора и если элемент не поляризуется при прохождении тока. В виду этого приборы, которые главным образом предназначены для определения э. д. с. элементов, обыкновенно конструируются с большим сопротивлением.

Приборы меньшей чувствительности изготовляются часто с неподвижными катушками с сердечником из мягкого железа, который втягивается током в катушку. Отклонение в них непропорционально силе тока, но все же они пригодны также и для переменного тока. Это же относится и к тепловым приборам — с нагревательной проволокой, — показание которых основано на прогибе проволоки от нагрева под действием проходящего по ней тока, увеличиваемом при помощи механической передачи. Здесь отклонение растет, разумеется, пропорционально квадрату силы тока.

Амперманометр [1] — есть вольтаметр, который дает возможность определять силу тока по скорости образования или улетучивания гремучего газа, после предварительного эмпирического градуирования применением токов различной силы (гл. 18).

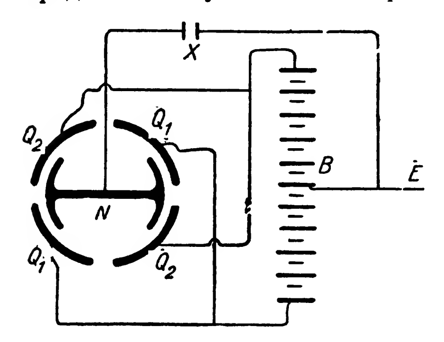


Рис. 356. Квадрантный гальванометр.

Квадрантный электрометр Томсона.[2] Принцип устройства этого прибора совершенно аналогичен устройству гальванометра; показания его можно, как и у гальванометра, отсчитывать при помощи вогнутого зеркальца или линзы — объективно или субъективно, через зрительную трубу. Нужно обращать внимание на то, чтобы стрелка была расположена симметрично по отношению к квадрантам так, чтобы отклонения направо и налево были при включении равны.

Соединение производится обыкновенно таким образом: к стрелке подводят измеряемый потенциал, в то время как квадранты заряжаются одинаково сильно крест на крест положительно и отрицательно (рис. 356). На рисунке Q_1 и Q_2 означают обе пары квадрантов, N — стрелку, X — измеряемую электродвижущую силу, B — батарею, середина которой так же, как и X, заземлена через E (газо- или водопровод). Зарядка производится лучше всего при помощи гальванической батареи в 50—100 или более элементов. [3]

Относительно довольно мощной сухой батареи см. Нернст-Долежалек. [4]

Если вместо квадрантной коробки употреблять бинантную — т. е. если коробку разделить только на две половины и придать этой коробке,

[1] Bredig и Hahn, Z. Elektrochem. 7, 259 (1901); Job, там же, стр. 421.

[2] Относительно различных конструкций ср., между прочим: Hallwachs, Wied. Ann. 29, 1 (1886); Elster и Geitel, там же 64, 680 (1898); Dolezalek, Wied. Ann. Beibl. 1901, 453. Об усилителях потенциала — Hallwachs, Wied. Ann. 29, 300 (1886).

[3] При зарядке от индукционной машины для регулирования может служить описанный Gray [Ann. Physik (4) 15, 602 (1904)] автоматический регулятор.

[4] Z. Elektrochem. 3, 1 (1897).

как и «стрелке», вместо плоской формы форму шаровой поверхности, для того, чтобы можно было эту коробку сделать очень узкой, — то получается очень удобный прибор высокой чувствительности, [1] бинантный электрометр. Он допускает при употреблении микроскопа отсчет до 1 милливольта и годится также для измерения переменных токов, независимо от их частоты.

Чувствительность квадрантного электрометра достигает обыкновенно 0,01 вольт и может быть повышена до 0,0001 вольт. Для физико-химических измерений он может быть почти всегда заменен гальванометром или электрометром Липпманна, но имеет перед этими приборами то преимущество, что обладает лишь очень малой емкостью и практически бесконечно малое потребление тока, а также то преимущество, что он может употребляться и для переменного тока.

Изоляция. Главным условием при пользовании квадрантным электрометром является превосходная изоляция. В качестве изолирующих материалов могут служить парафин, плавленый кварц, природный янтарь, канифоль, содержащая приблизительно от 3 до 5% парафина (Гохгейм). Эту смесь следует предпочесть чистой канифоли благодаря ее лучшим механическим свойствам, а парафину — благодаря меньшей поверхностной проводимости (главным образом, благодаря гладкости поверхности). [2]

Плохая изоляция электроизмерительных установок может иметь место между отдельными частями, которые по схеме должны быть электрически разъединены между собой. Находящийся вблизи силовой кабель или укрепленный на столе штепсель также могут быть причиной возникновения «блуждающих токов», которые распространяются по всей поверхности стола, — в особенности если он влажен или загрязнен солевыми растворами, — и проходят по всей установке или отдельным ее частям. Так как поверхностные сопротивления имеют порядок 10^6 ома или меньше, то уже один вольт, вызывающий возникновение тока в 10^{-6} ампера, может привести в действие зеркальный гальванометр. Эти внешние воздействия опаснее всего, так как разности потенциалов между отдельными частями прибора малы. Поэтому вся установка в целом должна быть прежде всего защищена от воздействия внешних напряжений подкладкой из хорошего изолятора. С другой стороны, могут также появиться статические заряды — в результате контакта или из атмосферы, — вызвать разность потенциалов между частями прибора и, вследствие этого, отклонения при замыкании измерительной цепи. Такого рода ошибки устраняются присоединением наружных частей приборов к водопроводной сети или размещением всех приборов на хорошо заземленном металлическом экране.

Так как все влияния могут действовать в противоположных направлениях, частично взаимно уничтожая друг друга, то каждый раз лучше наивыгоднейшую защиту определить опытным путем. Установки для переменного тока ведут себя отлично от установок для постоянного тока.

---

[1] F. Dolezalek, Z. Elektrochem. **12**, 611 (1906); Verh. Dtsch. physikal. Ges. **3**, 18 (1911); Z. Instr. **21**, 345 (1901).

[2] Подробности об электрохимических изоляторах см. H. Stäger, Koll.-Z. **46**, 60 (1928).

Капиллярный электрометр. Наиболее пригодный для наших целей прибор дан Липпманом, и именно в его простейшей форме. Он очень мал, мало чувствителен к сотрясениям, совершенно индиферентен по отношению к магнитным и в высокой степени — по отношению к электрическим возмущениям. Его довольно значительная емкость в большинстве случаев не является препятствием для электрохимических целей.

Конструкция электрометра основана на том факте, что поверхностное натяжение ртути, находящейся в соприкосновении с электролитом (разбавленной серной кислотой) меняется, если меняется разность потенциалов на месте соприкосновения. Разность потенциалов же меняется, когда меняется концентрация иона закиси ртути на месте соприкосновения,—например, если подвести некоторое количество электричества. Электрометр состоит из двух масс ртути, между которыми находится серная кислота. Одна масса ртути соприкасается с кислотой на большой поверхности, вторая — на очень малой (сечение капилляра). Если между обеими установить разность потенциалов, то процентное изменение концентрации иона закиси ртути на обоих электродах находится в обратно пропорциональном отношении к поверхностям электродов, т. е. положение меняется почти исключительно на малом электроде. [1] Если этот электрод устроен таким образом, что под влиянием поверхностного натяжения он принимает определенное положение равновесия, то это положение равновесия должно измениться, если наложить разность потенциалов; при этом происходит перемещение ртути, которое и может служить мерой приложенной разности потенциалов.

Отклонения, которые таким образом получаются, можно в узких пределах (при разности потенциалов максимум до 0,01 вольт) принять пропорциональными приложенной разности потенциалов. Для ртути малого электрода можно допустить значительную поляризацию только катодную; следовательно, она должна быть соединена с отрицательным полюсом элемента, при чем поляризация не может быть выше, чем 1 вольт. Кратковременная анодная поляризация допустима только до нескольких сотых вольта, потому что в противном случае ртуть загрязняется, и мениск делается мало подвижным. Если это по недосмотру все же случилось, то поверхность ртути следует обновить, что при замкнутых формах (см. ниже) производится очень просто путем переливания. Слишком сильная катодная поляризация вызывает образование пузырьков водорода, которые могут быть удалены тем же способом.

Если электрометр долго остается без употребления, то за время его бездействия малую поверхность ртути надо держать соединенной с отрицательным полюсом, большую — с положительным полюсом элемента максимум в 1 вольт, например, Вестоновского нормального элемента. Перед употреблением прибор на некоторое время замыкается сам на себя. [Обе массы ртути соединяются внешним проводом]. Такого рода приемы рекомендуется время от времени проделывать также и в те периоды, когда прибор находится в длительном употреблении.

Из многочисленных форм, испробованных в течение долгого времени,

---

[1] Электрод ртуть — серная кислота показывает к тому же заметно униполярную поляризацию: слабый положительный ток может гораздо легче протекать от ртути к серной кислоте с образованием Hg_2SO_4, чем в обратном направлении (с восстановлением иона закиси ртути).

можно особенно рекомендовать данную на рис. 357 (Лютер). Описания формы сосуда не требуется; сосуд наполняют чистой ртутью и прокипяченной чистой серной кислотой максимальной электропроводности (приблизительно двунормальной); после наполнения прибор откачивают и запаивают. Подводящие проволоки из платины снабжаются стеклянными предохранительными трубками и снаружи припаиваются к тонкой медной проволоке (*a*). Целесообразно эти предохранительные трубки (*a*, *a*) наполнить замазкой по данному на стр. 133 способу. В такой форме этот прибор удобен тем, что может быть сохраняем в любом положении, а также тем, что он защищен от загрязнения и потерь и вследствие этого вполне надежен; кроме того он обладает постоянной чувствительностью. Изменение высоты уровня ртути в капиллярах производится при помощи переливания через трубку *b*.

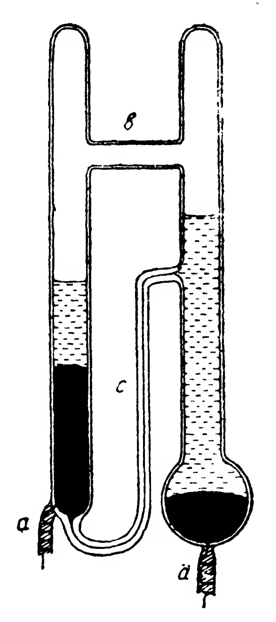
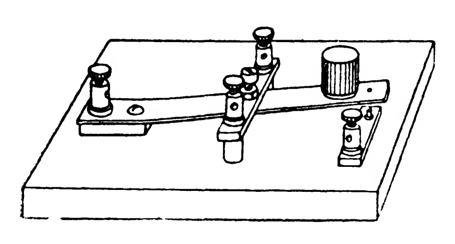


Рис. 357. Капиллярный электрометр.

Капилляр должен иметь по меньшей мере 0,3 мм в сечении и не очень толстые стенки. Внутреннее сопротивление прибора равно обычно 10^3—10^4 ом. Сопротивление от трения уменьшает скорость установки и возрастает обратно пропорционально четвертой степени диаметра.

Эти приборы можно изготовить почти без затрат и собрать в несколько минут. Они обеспечивают чувствительность в 0,001—0,0001 вольт. Обыкновенно они служат не в качестве измерительного прибора (за исключением некоторых отдельных случаев), но как нулевой инструмент при методе компенсации.

Так как капиллярный электрометр может служить длительно только в том случае, если он всегда замкнут сам на себя, за исключением момента измерений, то для такого рода прибора требуется особый ключ (прерыватель), изображенный на рис. 358. Легко пружинящая латунная полоса снабжена кнопкой из изолирующего материала и соединяет при нажиме левую винтовую клемму с правой. В положении покоя она прижимается к другой лежащей над ней поперечной латунной полосе, на которой в свою очередь находятся еще две винтовые клеммы; таким образом, в положении покоя средняя связана с левой клеммой и лишь незадолго перед прикосновением к правой отделяется от левой. Проволочки, погруженные в ртуть капиллярного электрометра, соединены с левой и со средней винтовой клеммой. Э. д. с., которую надо приложить, подводится к одной из средних и к правой винтовой клемме. Так как латунь в лаборатории покрывается плохо проводящим слоем, то места контактов надо часто обчищать наждачным полотном. Лучше всего их снабжать кусочками платины.


Рис. 358. Ключ-прерыватель для капиллярного электрометра.

При некоторых измерениях электрометр должен быть более или менее продолжительное время соединен с измеряемой э. д. с. В таких случаях обыкновенно пользуются изображенным на рис. 342 (стр. 395) ртутным переключателем, при чем, например, чашечки со ртутью *2* и *3* соединяют с электрометром, а чашечки *1* и *3* — с измеряемой э. д. с.

Очень существенным условием для правильного функционирования электрометра являются, — кроме хорошей изоляции во всей цепи тока, — чистота стекла и ртути.

Электрометр и микроскоп укрепляются таким образом, чтобы первый можно было слегка перемещать в вертикальном направлении, а второй — в направлении его длины, и так, чтобы капилляр находился в центре поля зрения. Удобная форма штатива показана на рис. 359. Выгодно пристраивать особое приспособление (кремальеру), чтобы тубус микроскопа можно было перемещать в направлении его оси. Микроскоп должен быть снабжен окуляром с делениями с интервалами в 0,2 или 0,1 мм; штрихи должны быть по величине равны половине или трем четвертям диаметра поля зрения. Микроскоп должен давать увеличение по меньшей мере в 30 раз; при работе с более широкими капиллярами увеличение микроскопа должно быть больше. Надо употреблять приборы с хорошей оптикой. Значительно удобнее производить наблюдения при наклонном положении оси штатива, при чем в микроскоп можно смотреть вниз под некоторым углом.

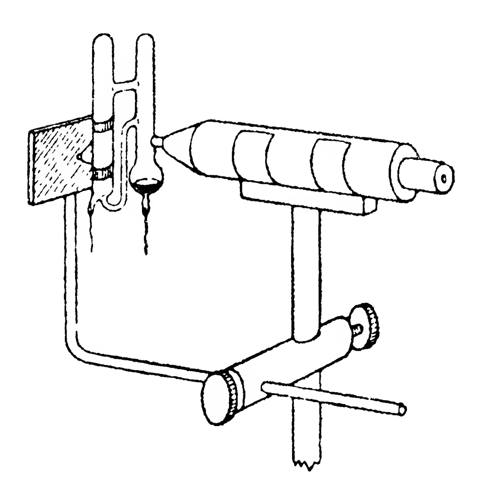


Рис. 359. Электрометр на штативе, снабженном микроскопом.

Подвижное во все стороны зеркальце бросает свет в микроскоп через электрометр, что дает возможность делать резкие отсчеты.

Вместо зеркальца можно, разумеется, употреблять какую-нибудь маленькую лампу; очень удобными являются лампочки накаливания. Между капилляром и зеркальцем (или лампой) помещают кружок из кальки или из матового стекла, благодаря чему устраняются мешающие работе отражения. Изображение ртутного мениска можно еще значительно улучшить, если к капилляру со стороны, обращенной к микроскопу, приклеить при помощи канадского бальзама кусочек покровного стекла. При более сильных увеличениях это неизбежно; вообще лучше добиваться получения большей чувствительности прибора при помощи более сильных увеличений, чем пользуясь возможно более узкими капиллярами, потому что сужение капилляра повышает требования, предъявляемые к чистоте ртути и стекла и кроме того, вследствие увеличения трения, затрудняется установка прибора. [1]

[1] Покупные приборы в большинстве случаев снабжены всеми только что описанными вспомогательными частями; нередко они делаются излишне сложными и громоздкими.

Наиболее чувствительной из всех форм Липпмановского электрометра является первоначальная, данная изобретателем, с капилляром, имеющим форму конуса. Этот прибор употребляется только в очень редких случаях. [1]

Ваттметр. Амперметр и гальванометр в главной цепи с потребителем тока показывают силу тока; если их присоединить параллельно к нему в шунте и если они имеют достаточно большое сопротивление, то при их помощи можно измерять также и падение напряжения (см. выше). Если обе величины нужно измерять одновременно, то можно, вместо того, чтобы употреблять амперметр и вольтметр раздельно, оба прибора скомбинировать в один; таким путем можно получить прибор, показывающий мощность, т. е. произведение вольт $\times$ ампер = ватт (ваттметр). В такого рода приборе ток протекает через проволочную катушку малого сопротивления, последовательно соединенную с токоприемником через другую большого сопротивления, включенную по системе вольтметра, которая по отношению к первой расположена так, что между обеими возникает электродинамическое действие, проявляющееся во вращении катушки напряжения, соединенной со стрелкой. Это вращение пропорционально силам тока обеих цепей и, вместе с тем, по принципу соединения вольтметра, — пропорционально также произведению силы тока главной цепи на падение напряжения; следовательно, оно пропорционально мощности, выраженной в ваттах; последнюю можно непосредственно отсчитать на шкале с соответственными делениями. Так как, разумеется, сопротивление цепи катушки напряжения тоже пропорционально проявляет свое действие, то область измерений можно варьировать посредством добавочного включения подходящих сопротивлений, вводимых посредством штепселя к катушке напряжения. Приборы эти могут быть приспособлены также и для переменного тока.

Регистрирующие приборы. Для того, чтобы удобнее было следить за изменениями силы тока или напряжения во времени, служат приборы, которые сконструированы по общим принципам измерительных приборов, но имеют еще приспособление, при помощи которого отклонения стрелки наносятся или в виде непрерывной кривой или с интервалами, в виде ряда точек, на полосе бумаги, движущейся при помощи часового механизма со скоростью, которую можно устанавливать произвольно. Таким образом, зная единицу масштаба абсцисс (см/сек.) и единицу масштаба ординат (амперы или вольты), можно сразу вывести общий ход, а затем планиметрически исследовать кривую. В случаях очень быстрых изменений, например при переменном токе и слабых силах тока, этот прибор со стрелкой должен быть заменен прибором с зеркальцем; тогда запись производится фотографическим путем на движущейся светочувствительной бумаге (как, например, при регистрировании отклонений струнного гальванометра, стр. 401). Такого рода приборы конструируются на различных специальных принципах; более подробно

[1] Данные относительно его конструкции можно найти в «Электрохимии» Оствальда, стр. 1020; Goodwin, Z. physikal. Ch. **23**, 590 (1894); Zehnder, Z. Instr. **30**, 274 (1910) и в общем обзоре С. Гартена в «Методике Физиологии» Тигерштедта том. II, 3-й Отд., Лейпциг 1908.

описывать их мы здесь не будем, так как обычно к приборам прилагают точные описания способов их употребления. [1]

Разветвление тока. При включении сопротивления надо принимать во внимание следующие правила: при последовательном соединении сопротивления суммируются, независимо от порядка их следования; при параллельном соединении — суммируются обратные сопротивлению величины, т. е. электропроводности.

Если на концах ряда последовательно соединенных сопротивлений имеется разность потенциалов, то падение напряжения распределяется на отдельных сопротивлениях в зависимости от их величины. Если через параллельно соединенные сопротивления протекает ток, то сила тока распределяется в отношении электропроводности отдельных ответвлений.

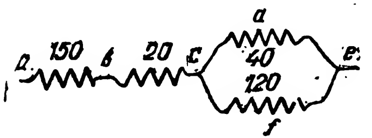


Рис. 360. Схема разветвления тока.

Примеры. 1) На рис. 360 пусть

$$ab = 150 \text{ ом}$$
$$bc = 20 \text{ »}$$
$$cde = 40 \text{ »}$$
$$cfe = 120 \text{ »}$$

Пусть на концах *a* и *e* приложена разность потенциалов в 2 вольта. Электропроводность отрезка $ce = \left(\frac{1}{40} + \frac{1}{120}\right)\frac{1}{\text{ом}} = \frac{1}{30}\,\frac{1}{\text{ом}}$; сопротивление, значит, равно 30 ом. Общее сопротивление *ae*, следовательно, равно 200 ом. Между *a* и *b* имеется разность потенциалов в $\frac{2}{200} \times 150$ вольт; между *b* и *c* — $\frac{2}{200} \times 20$ вольт; между *c* и *e* — $\frac{2}{200} \times 30$ вольт.

Общая сила тока равна $\frac{2}{200} = 0{,}01$ ампер. Через *cde* протекает $0{,}01\,\frac{\frac{1}{40}}{\frac{1}{30}}$ ампер $= 0{,}075$ ампер, через *cfe* протекает $0{,}01\,\frac{\frac{1}{120}}{\frac{1}{30}}$ ампер $= 0{,}0025$ ампер.

Для целей регулирования часто является очень полезным комбинировать добавочные и шунтовые соединения.

2) Пусть элемент Даниэля с э. д. с. в 1,1 вольт и с сопротивлением в 12 ом будет замкнут через сопротивление в 10 ом. В таком случае сила тока во всей цепи равна $\frac{1{,}1}{10+12} = 0{,}05$ ампер. Падение напряжения на сопротивлении, следовательно разность потенциалов на клеммах элемента (напряжение клемм) равна таким образом 0,05 ампер × 10 ом = = 0,5 вольт. Она зависит, очевидно, не только от э. д. с. элемента, но еще от внутреннего и внешнего сопротивления.

---

[1] В Германии очень распространены осциллографы Сименса и Гальске (Берлин) и родственный струнному гальванометру — струнный осциллограф Эдельмана (Мюнхен). Подробности относительно теории их даны в книгах: Orlich, Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven (Braunschweig, Vieweg & S.); далее у W. Jaeger, Elektr. Messtechnik (Leipzig, J. A. Barth) и O. Werner, цит. в прим. 2 на стр. 401.

Мостик Уитстона. Для большинства определений сопротивлений целесообразнее всего пользоваться разветвлением, предложенным Уитстоном. Оно состоит из четырех сопротивлений a, b, c, d, которые последовательно включаются в цепь тока попарно и диагонально при помощи гальванометра G. Если $\frac{a}{b}=\frac{c}{d}$, то сила тока, проходящего через гальванометр, равна нулю. Если знать отношение сопротивлений двух соседних ветвей и сопротивление одной из остальных, то можно вычислить сопротивление четвертой ветви. Так как в то же время $\frac{a}{c}=\frac{b}{d}$, то в комбинации Уитстона гальванометр и элемент могут обмениваться своими местами. [1]

Общее уравнение моста Уитстона для любых сил тока выводится из законов распределения тока Кирхгофа. Если через E обозначить разность потенциалов в точках разветвления тока (рис. 361), [2] через w — сопротивление гальванометра, через a, b, c, d — сопротивления четырех плеч, через i — силу тока в гальванометре, то:

$$i=E\cdot\frac{ad-bc}{ab\,(c+d)+cd\,(a+b)+w\,(a+b)\,(c+d)}$$

Из этого выражения можно всегда вычислить, какой величины нужно взять отдельные сопротивления, чтобы, при заданной величине E, сделать i возможно большой, а также рассчитать, как велика будет i, если при заданных E и $a:b$, дробь $c:d$ отличается от этой последней на заданную дробную долю, т. е. если установка отличается от компенсации на известную величину.

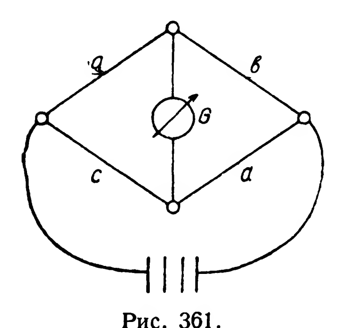


Рис. 361.

Схема мостика Уитстона.

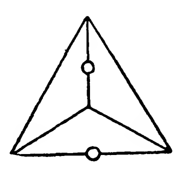


Рис. 362.

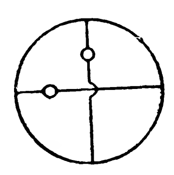


Рис. 363.

Различные схемы включения в мостике Уитстона.

Вычисления числителя нужно производить точно; для знаменателя достаточны приближенные значения: большей частью, при вычислении чувствительности его можно считать постоянным.

На рис. 362 и 363 изображены схемы комбинации Уитстона, в которых гальванометр и элемент обозначены маленькими кружками. Следует заметить, что каждое из четырех сопротивлений одним концом присоединено к гальванометру, другим — к элементу.

[1] В некоторых особых случаях, однако, предпочтительно какое-нибудь одно из двух возможных расположений.

[2] Последняя почти равна разности потенциалов на клеммах источника тока (элемента), но не вполне, так как ею остается не учтенным сопротивление источника тока и проводки до точек разветвления.

К той ветви, которая содержит батарею (элемент Лекланше или аккумулятор), присоединен простой пружинящий контакт (рис. 337); при помощи последнего ток включается только на то короткое время, в продолжение которого производится отсчет по гальванометру. Кроме того при малых сопротивлениях присоединяется подходящее добавочное сопротивление, чтобы устранить чрезмерное разогревание сопротивлений. Если величина измеряемого сопротивления еще не известна, даже приблизительно, так что мостик сначала стоит очень неправильно,— то надо предварительно, включением какого-нибудь сопротивления перед гальванометром, сделать последний нечувствительным. После того как приблизительная установка найдена, сопротивление удаляют и заканчивают измерение при полной чувствительности гальванометра. Вследствие наличия самоиндукции рекомендуется включение производить при помощи термоэлектрического ключа (ср. гл. 19).

Соединения между различными сопротивлениями мостика должны быть по возможности свободными от сопротивления, [1] хотя плохие контакты в проволоках гальванометра и батареи влияют только на чувствительность, но не на правильность установки. Это обстоятельство можно использовать в тех случаях, когда нужно по какимлибо причинам применять скользящие контакты: такого рода контакты надо присоединять всегда к концу проводов гальванометра или батареи, но отнюдь нельзя применять их при соединениях сопротивлений между собой. Относительно контактов см. стр. 390.

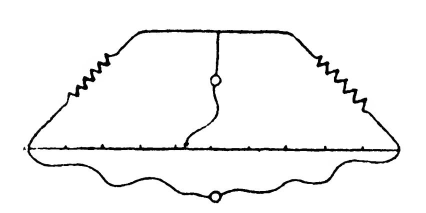


Рис. 364. Измерительная проволока мостика Уитстона.

Практически мостик Уитстона изготовляется в различных формах. Для обычных целей, например при изготовлении проволочных сопротивлений и т. п., присоединяют вместо *a* и *c* (рис. 361) сопротивления в 1, 10 и 100 ом; в точке *b* присоединяют магазин сопротивлений, а в точке *d*— сопротивление, которое надо измерить. Набор сопротивлений в точке *b* подбирают таким образом, чтобы гальванометр оставался без тока. Применение возможных сопротивлений в отношении 1, 10, 100, 0,1, 0,01 увеличивает или уменьшает пределы подбора сопротивлений в сто раз.

Для наших целей удобнее всего устанавливать известное отношение сопротивлений при помощи натянутой над делениями проволоки со скользящим по ней контактом — измерительной проволоки (рис. 364). И в этом случае при измерениях по обе стороны контакта сопротивления делают равными и пользуются контактом на шкале преимущественно поблизости от штриха делений в 500 мм.

Измерительная проволока (реохорд). Этот прибор, которым пользуются часто также и для других целей, состоит из возможно ровной проволоки, которая натянута над шкалой. Кольрауш наматывал измерительную проволоку винтообразно вокруг цилиндра для того, чтобы, в целях большей точности отсчета, сохранить ее достаточно длинной и в то же

[1] В большинстве случаев годится медная проволока толщиною в 1,5—2 мм общей протяженностью не длиннее 1 метра.

время не сделать прибор по своим большим размерам неудобным [1] в обращении.

Для большинства измерений, при которых остальные ошибки опыта выше, чем ошибки на установку, можно довольствоваться проволокой в 100 см длины, вытянутой по прямой линии.

Приготовление измерительной проволоки производится следующим образом. На сухой доске, длиной в 110—120 см и шириною в 6—8 см, прикрепляют деревянную, разделенную на миллиметры линейку, длиною в 1 метр (такие линейки имеются повсюду в продаже), привинчивая ее винтами и подложив снизу ряд колец с тем, чтобы линейка находилась на высоте нескольких миллиметров от доски.

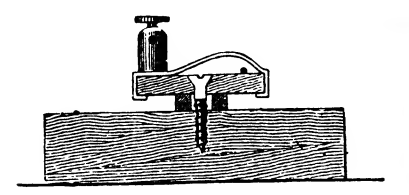


Рис. 365. Подвижный контакт и линейка (поперечный разрез).

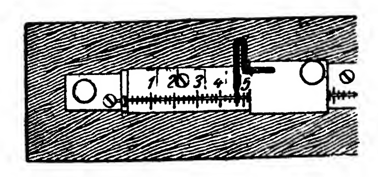


Рис. 366. Подвижный контакт (вид сверху). Старая модель.

Из толстой латунной пластины сгибают подвижный контакт, который охватывает линейку так, что он может свободно скользить по всей ее длине. Контакт опирается на линейку сверху только своими краями и посередине между ними выгнут кверху на несколько миллиметров; форма показана на рис. 365, который изображает поперечный разрез измерительного мостика. К подвижному контакту прикреплена винтовая клемма; кроме того, к нему приделан самый контакт для связи с измерительной проволокой, приготовляемый из толстой медной проволоки; к последней припаивают кусочек платиновой проволоки диаметром в 0,5 мм. Этот кусочек платины на месте соприкосновения с измерительной проволокой делают плоским и заостряют наподобие лезвия ножа. Форма его видна на рис. 366 (вид сверху) и на рис. 367 (вид сбоку); медную проволоку несколько раз изгибают с тем, чтобы придать ей достаточную эластичность, так что во время скольжения всего подвижного контакта в целом она постоянно находится в соприкосновении с измерительной проволокой и при том не портит последнюю слишком сильным нажимом. Острие должно быть сделано достаточно тонким для того, чтобы можно было делать отсчеты с точностью до 0,1 мм.

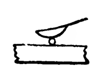


Рис 367. Острие контакта.

Измерительную проволоку лучше всего приготовлять из платины, содержащей иридий, толщиною примерно в 0,1—0,17 мм, или из круп-

[1] В продажных приборах такого рода контакты часто оставляют желать лучшего. Нежелательно также применение жолобчатого ролика, передвигающегося вдоль проволоки, вращаясь на позолоченной оси. Такие контакты быстро срабатываются. Целесообразность подведения тока при помощи пружинных контактов к концам барабана также вызывает сомнения.

повской «нержавеющей» стали $V2$ А толщиною в 0,20—0,25 мм. Контактное острие приготовляют в этом случае из того же материала или из нейзильбера, потому что платина слишком мягка. Из сплавов, подобных нейзильберу, годится только константан благодаря его относительно большой химической стойкости по отношению к воздуху. Он имеет то преимущество, что на 1 метр его длины можно легко получить 100 ом.

Все эти материалы, даже при симметричном расположении, могут служить причиной возникновения термоэлектродвижущих сил, которые сильно вредят при точных измерениях. Очень незначительны эти силы у предложенного Пиккаром (J. Piccard)[1] сплава золота с никкелем («белое золото»), но лучше всего пользоваться манганиновой проволокой, позолоченной по способу, описанному в ч. I этой книги (гл. 6 стр. 144). Контактное острие делают из сплава золота и платины (90%) и укрепляют его на пружине из манганиновой жести таким образом, чтобы он во время передвижения приподнимался с проволоки, что особенно важно в тех случаях, когда возникающие термотоки вредят определению. Это устройство прекрасно себя оправдало.

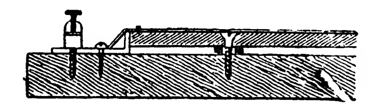


Рис. 368. Измерительная проволока (вид спереди ; продольный разрез).

Чтобы прикрепить проволоку к концам линейки, прикрепляют толстые, изогнутые под углом куски латуни и точно пригоняют их. Затем

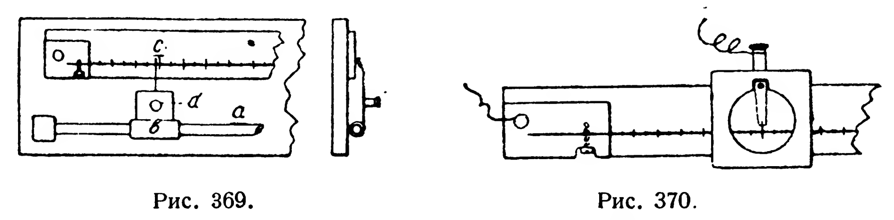


Рис. 369. **Рис. 370.**

Различные модели устройства подвижного контакта и укрепления измерительной проволоки.

натягивают проволоку вдоль делений и припаивают ее к латунным кускам (ср. продольный разрез на рис. 368). При этом надо обращать внимание на то, чтобы проволока расположилась над самыми делениями, а не рядом с ними.

Другого рода формы изготовления этих концевых укреплений и подвижного контакта изображены на рис. 369 и 370. Концы проволоки зажимаются наглухо. Контакт может смещаться до деления 100, что в форме, показанной на рис. 368, невозможно. На приборе, данном на рис. 369, показано параллельное к линейке расположение латунной проволоки или стеклянной трубки (*a*), которые служат приспособлениями для передвижения латунной оправы (*e*), выложенной внутри сукном. К этой латунной оправе приделан контакт (*c*), который прижимается к проволоке под давлением веса винтовой клеммы (*d*). Такого рода устройство имеет то преимущество, что при перемещении подвижного кон-

[1] J. Am. Chem. Soc. **50**, 406 (1928).

такта по проволоке самое контактное острие не скользит по проволоке и не задевает ее.

Удлиненный реохорд. Измерительная проволока очень выигрывает в удобстве обращения с нею (без заметного ущерба для ее пригодности), если натягивать только первые 60 см проволоки, а остальные 40 см — наматывать. При калибрировании такой измерительной проволоки надо начинать с определения середины ее (ср. относительно этого стр. 424 и след.).

Чтобы увеличить точность отсчета, — например, для того чтобы сделать ее в в 10 раз большей, — надо присоединить к измерительной проволоке в 9 раз большее сопротивление: 1 мм смещения отвечает тогда в 10 раз меньшему изменению отношения сопротивлений. В зависимости от того, какое отношение сопротивлений измеряется, включают направо и налево сопротивление, в различное число раз превосходящее сопротивление измерительной проволоки. На примере, показанном на рис. 371 (вверху), можно измерить отношения сопротивлений от $\frac{45}{55}$ до 1/2; на рис. 371 (внизу) — отношение сопротивлений от $\frac{1}{9}$ до $\frac{1}{2}$.

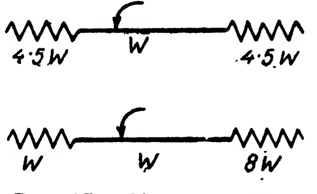


Рис. 371. Удлинение измерительной проволоки.

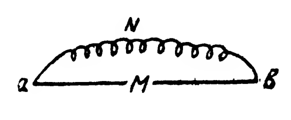


Рис. 372. Шунт.

Для того, чтобы можно было легко получать такого рода «удлинения» измерительной проволоки, очень удобно привести общее сопротивление измерительной проволоки при помощи шунта к круглому числу омов, так как в таких случаях для добавочного соединения могут служить обыкновенные магазины сопротивления. Вычисления шунтового сопротивления производятся по способу, данному на стр. 414. Например, платиново-иридиевая (20% Ir) проволока, длиною в 1 м и диаметром в 0,16 мм, имеет сопротивление 17 ом. Для того, чтобы общее сопротивление *a*—*b* (рис. 372) привести к 10 омам, нужно ответвлению *N* придать сопротивление в $\frac{1}{{}^1/_{10} - {}^1/_{17}}$, т. е. приблизительно в 24 ома.

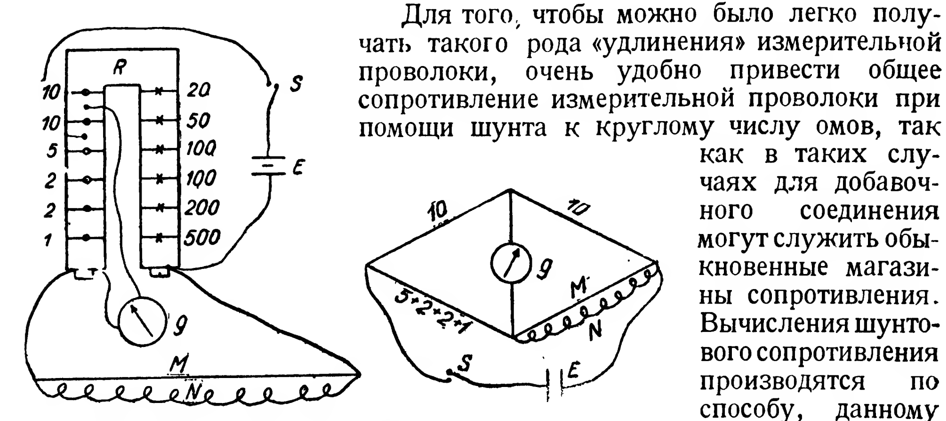


Рис. 373. Схема вычисления шунтового сопротивления.

Уравнивание производится при помощи точного магазина сопротивлений, который разделен, согласно схеме, на 1, 2, 2, 5 ... ом. Рис. 373

показывает схему соединения: M — измерительная проволока, N — шунт, который можно укорачивать и удлинять до тех пор, пока гальванометр не перестанет показывать отклонение; E — элемент, S — ключ, который замыкает ток на один момент (стр. 392). Подводящие к измерительной проволоке провода должны иметь по возможности малое сопротивление. На рисунке слева кружками обозначены вынутые штепселя (следовательно включенные сопротивления), остальные—крестиками.

При пользовании измерительной проволокой всегда надо обращать внимание на то, чтобы по всей длине проволоки была бы по возможности одинаковая температура, потому что в противном случае могут возникать ошибки как вследствие возникновения термоэлектрических явлений, так и вследствие различия в температурных коэффициентах, — если проволока состоит из разного материала (удлинение, шунтовое соединение). Прикосновений к измерительной проволоке или к местам соединений руками или неравномерного освещения ее солнцем во время производства измерения следует избегать. И в этом случае рекомендуется применять позолоченную манганиновую проволоку (см. выше стр. 418) с добавочными удлинениями из того же сплава.

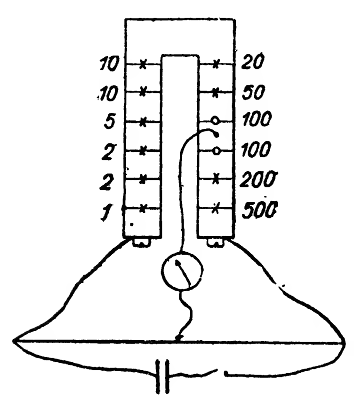


Рис. 374. Схема калибрирования измерительной проволоки при помощи реостата.

Очень большую точность дают «курбельные мостики», объединяющие в одном ящике целый набор проволок и дающие возможность производить отсчет с точностью до 10^{-6} общей длины. Очень удобен штепсельный мостик,[1] соответствующий длине проволоки в 10 м и, при помощи шунтов, меняющий сопротивление между 100 и 1 омом, давая возможность производить отсчет с точностью до 10^{-5} общего значения.

Калибрирование измерительной проволоки при помощи реостата. Для быстрого калибрирования проволоки можно пользоваться проверенными магазинами сопротивлений в схеме Уитстона. Схема соединения показана на рис. 374, где обозначения те же что и на рис. 373. В данной на этом рисунке схеме 100 ом включены против 100 ом, и контакт при этом должен был бы в случае, если проволока точна, находиться на делении «500 мм». Если он стоит, напр., у 499,1, то поправка для этого места, или (что практически сводится к тому же) для деления 500, составляет + 0,9. Таким путем определяют поправки для отношения сопротивлений: [10 мм] 10 : 990 (1 : 99); [20мм] 10 : 490 (1 : 49); [30 мм] 30 : 970 (3 : 97); [50 мм] 50 : 950 (10 : 190; 5 : 95; 1 : 19); [100 мм] 100 : : 900 (50 : 450; 30 : 270; 20 : 180; 10 : 90; 5 : 45; 3 : 27; 1 : 9); [200 мм] 20 : 800 (150 : 600; 100 : 400; 50 : 200; 30 : 120; 25 : 100; 20 : 80; 15 : 60; 10 : 40; 5 : 20; 3 : 12; 1 : 4); [300 мм] 300 : 700 (30 : 70, 3 : 7); [400 мм] 200 : 300 (20 : 30); [500 мм] 500 : 500 (200 : 200; 100 : 100; 50 : 50; 20 : 20; 10 : 10; 5 : 5; 2 : 2).

[1] Cp. Drucker, Z. Elektrochem. 33, 150 (1927).

После этого перемещают точки присоединения к реостату и определяют поправку для 600, 700, 800 и 900 мм. Числа, заключенные в круглые скобки, показывают, что одно и то же отношение сопротивлений можно получить различными путями. Если подводящие провода и штепселя практически лишены сопротивления и реостат точен, то определенное отношение сопротивлений, независимо от способа получения их из отдельных сопротивлений, должно дать одно и то же положение подвижного контакта. Таким способом, следовательно, можно проверить точность реостата.

Если нужно обменять местами гальванометр и элемент, что представляет собой некоторое удобство, то нужно включить сопротивление в 10—20 ом, потому что в противном случае измерительная проволока может нагреться. Если работа ведется с индукционной катушкой и телефоном, то индукционная катушка должна быть включена на место гальванометра, а телефон — на место элемента.

Укороченные измерительные проволоки (см. стр. 419) калибрируются совершенно таким же способом. Контакт ставится на деление 500, в реостат включается отношение сопротивлений 1 : 1 и регулируется длина намотанной проволоки (которую для этой цели берут на несколько сантиметров длиннее, чем 40 см) до тех пор, пока гальванометр не перестанет давать отклонения. Деление 500 не требует в таком случае поправки. Во всем остальном действуют так же, как описано выше.

Калибрирование с одним неизвестным и одним переменным сопротивлением. Неизвестное сопротивление пусть будет R, переменное w; примем ряд установок a в частях мостика и соответствующие им w за известные. Общая длина мостика пусть будет L, тогда:

$$\frac{a_1}{L-a_1}=\frac{R}{w_1}; \qquad \frac{a_2}{L-a_2}=\frac{R}{w_2}\dots$$

Из каждых трех пар таких значений следует, что

$$\frac{(a_2-a_1)(w_2-w_3)}{(a_3-a_2)(w_1-w_3)}=A; \quad R=\frac{A\cdot w_1-w_3}{1-A}$$

Отсюда можно найти длину L, которую сначала следовало рассматривать, как неизвестную, потому что она, вследствие ошибки калибрирования, не совпадает с полной длиной мостика. Вычисленное L должно быть принято за истинную длину. Это калибрирование позволяет также одновременно выразить значения a, как электропроводности, потому что $\frac{1}{w}=\frac{a}{L-a}\cdot\frac{1}{R}$ в случае, если R совершенно не изменяется.

Из уравнений:

$$LR=a_1w_1+a_1R=a_2w_2+a_2R\dots$$

следует также, что

$$R=\frac{a_1w_1-a_2w_2}{a_2-a_1}$$

и что

$$L=a_1\left(1+\frac{w_1}{R}\right)=a_2\left(1+\frac{w_2}{R}\right)$$

Вычисление рекомендуется производить, пользуясь тремя значениями, потому что оно содержит лишь разности величин a, и неточное значение нулевой точки для a и для L не играет роли.

Поэтому можно пользоваться для калибрирования неточным (техническим) сопротивлением в качестве R.

Калибрирование измерительной проволоки по методу Струхаля и Баруса. Метод Струхаля и Баруса не требует наличия верного реостата; этот метод в принципе напоминает описанный в т. I. (стр. 89) метод калибрирования капилляров.

Десять приблизительно равных сопротивлений из манганиновой или константановой проволоки (сумма сопротивлений которых примерно того же порядка, что и сопротивление измерительной проволоки) приготовляют следующим путем: отрезки обмотанной шелком проволоки одинаковой длины припаивают к концам толстых медных изогнутых проволок, которые основательно амальгамируются. Сопротивления рекомендуется поместить в стеклянные трубки, в концы которых вмазываются медные проволоки (см. рис. 375). Параллельно с измерительным мостиком M (рис. 376) кладут деревянную полосу, несущую 11 ртутных чашечек

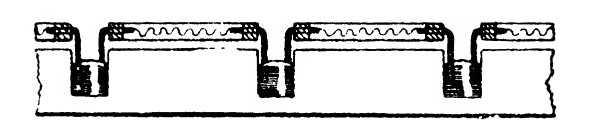


Рис. 375. Сопротивления для калибрирования по методу Струхаля и Баруса.

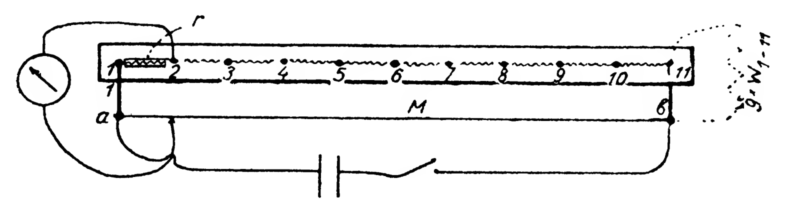


Рис. 376. Схема калибрирования измерительной проволоки по Струхалю и Барусу.

на расстоянии 10 см одна от другой; все десять сопротивлений располагают параллельно измерительной проволоке, как показано на рис. 376. Соединение крайних ртутных чашечек с концами a и b измерительной проволоки производится при помощи коротких толстых медных проволок, которые с одного конца хорошо амальгамированы. Проволоки от элемента присоединяются к концам a и b; проволоки от гальванометра вставляют: одну — в ртутную чашечку 2, другую — к подвижному контакту на измерительной проволоке и, передвигая контакт, отыскивают место, на котором отклонение исчезает. Затем первое сопротивление r, снабженное каким-нибудь отличительным знаком, и соседнее с ним справа меняют местами; определяют положение подвижного контакта, при чем проволока гальванометра сначала соединена с 2-й, а затем с 3-й чашечкой; оба показания записывают. Разница между ними отвечает тому отрезку измерительной проволоки, сопротивление которого составляет такую же часть общего сопротивления измерительной проволоки, какую помеченное сопротивление составляет от суммы всех

десяти сопротивлений. Отмеченное сопротивление *r* затем помещают между 3-й и 4-й чашечкой и продолжают измерение по вышеописанному способу до тех пор, пока, наконец, *r* не попадет между 10-й и 11-й чашечками, где вместо двух отсчетов опять-таки необходим только один отсчет, при котором провод гальванометра вставлен в 10-ю чашечку. Такого рода измерениями определяют 10 равнозначных отрезков на измерительной проволоке, из которых каждый составляет приблизительно одну десятую часть целого. Все десять значений складывают, полученную разность между суммой и 1000 мм делят на 10 частей и исправляют каждое отдельное значение на полученную величину; таким образом общая сумма делается равной как-раз 1000 мм. Если к тому же еще сложить в последовательном порядке отдельные исправленные отрезки таким путем: 1; 1 + 2; 1 + 2 + 3 ......, то полученные числа представляют собой точки, которые соответствуют следующим друг за другом десятым долям измерительной проволоки, а отклонения этих величин от 100, 200, 300 ..... мм и являются поправками, которые надо ввести в соответствующие точки.

Цифровой пример

Положение контактов, которое отвечает левому концу изменяющегося отрезка проволоки	Положение контактов, которое отвечает правому концу изменяющегося отрезка проволоки	Разница	Поправка	Длины проволоки отдельных десятых частей сопротивления измерительной проволоки	Конечные точки отдельных десятых частей сопротивления измерительной проволоки	Поправка на конечных точках десятых частей проволоки
(Винтов. клемма)	101,2 мм	101,2	— 0,51	100,69	100,69	— 0,7
100,2	201,2	101,0	— 0,51	100,49	201,18	— 1,2
202,5	303,2	100,7	— 0,51	100,19	301,37	— 1,4
301,6	401,9	100,3	— 0,51	99,79	401,16	— 1,2
401,8	502,0	100,2	— 0,51	99,69	500,85	— 0,8
500,1	600,2	100,1	— 0,51	99,59	600,44	— 0,4
601,3	701,7	100,4	— 0,51	99,89	700,33	— 0,3
700,1	800,3	100,2	— 0,51	99,69	800,02	± 0,0
801,7	901,7	100,0	— 0,51	99,49	899,51	— 0,5
899,0	(Винтов. клемма)	101,0	— 0,51	100,49	1000,00	
		1005,1		1000,00		

Первый отрезок (десятая часть проволоки) может быть прокалиброван совершенно аналогичным способом, если вместо непосредственного соединения между *b* и 11-й ртутной чашечкой включить сопротивление, в девять раз большее, чем сумма взятых десяти сопротивлений (на рис. 376 — пунктир), и действовать дальше, как описано выше. Сумма «разностей» относится к величине первого отрезка — в приведенном выше примере, следовательно, к 100,7. [1]

[1] Ср. Heerwagen, Z. Instr. **10**, 170 (1889); Guzman, Z. Elektrochem. **19**, 301 (1915); Raus, там же **23**, 269 (1917); вместо набора сопротивлений Струхаль-Баруса с успехом употребляется магазин сопротивления, составленный из 10 равных отдельных сопротивлений с передвижными штепселями, какие, например, изготовляет Гартман и Браун (ср. рис. 381). В таком случае поправка на неравенство отдельных сопротивлений отпадает.

Укороченную измерительную проволоку (стр. 419) калибрируют таким образом, что сначала в приспособление для калибрирования берут только два отрезка проволоки одинаковой длины (рис. 377). Отыскивают точку, для которой сила тока равна нулю, затем меняют местами эти проволоки и делают снова установку. Арифметическое среднее соответствует середине проволоки сопротивления. Намотанную проволоку удлиняют или укорачивают до тех пор, пока середина сопротивления не совпадет с делением 500. В остальном поступают, как было описано выше, с той только разницей, что сумму первых пяти разниц дополняют до 500.

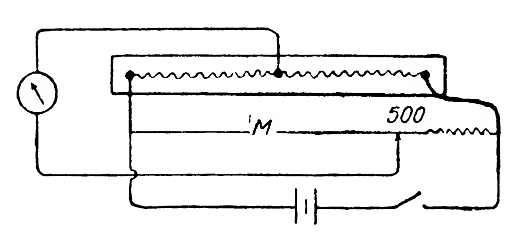


Рис. 377. Калибрирование укороченных измерительных проволок.

Величины поправок рекомендуется записывать на соответственных местах линейки и вносить их в сделанные отсчеты, прежде чем записывать результаты. Для промежуточных мест измерительной проволоки можно величину поправки определять простым интерполированием — лучше всего графическим путем.

Сопротивление соединительных проводов. Строго говоря, сопротивлением всех соединительных проводов и дополнительных частей можно было бы пренебречь. Однако это не всегда допустимо, и в этих случаях его приходится определять. Приближенно его можно вычислить, зная геометрические размеры и константы материалов (см. стр. 386). В некоторых случаях однако и этого бывает недостаточно. При схеме Уитстона измерение сопротивления производится очень простым способом на самой установке.[1]

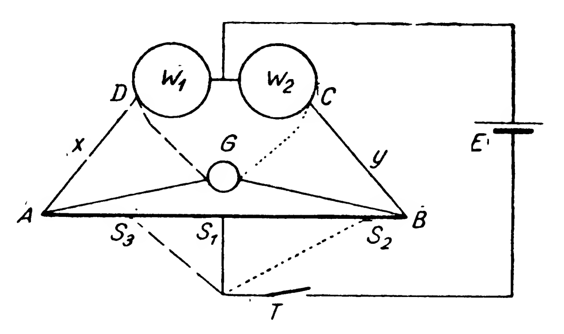


Рис. 378. Определение сопротивлений соединительных проводов.

Пусть требуется определить сопротивления соединительных проводов x и y между реохордом AB и реостатами сравнения W_1 и W_2 (рис. 378). К A и B присоединяют хороший стрелочный гальванометр G, а источник тока E присоединяют с одной стороны к промежутку между W_1 и W_2, с другой — через ключ T к подвижному контакту S. Параллельно AB включают известное малое сопротивление W_3 (на рис. не изображено).

Компенсация наблюдается при положении движка s_1. Затем переключают соединение с гальванометром из B и C и получают положение s_2; наконец, при включении гальванометра G между D и B — положение s_3. Пусть $W_1 = W_2$ и, что всегда возможно, пусть $W_2 \gg y$,

[1] Drucker, Z. Elektrochem. 33, 150 (1927).

$W_1 \gg x$. Тогда s_1 лежит точно в середине AB[1] и сопротивление DAs_2 равно сопротивлению s_2BC, а сопротивление $DAs = s_3BC$. Общее сопротивление реохорда с шунтом W_3 пусть будет R; тогда:

$$y = R \cdot \left(1 - 2\frac{Bs_1}{AB}\right); \qquad x = R\left(1 - 2\frac{As_3}{AB}\right)$$

Величину x и y легко измерить с точностью до 0,001 ома, а при соответствующем напряжении и повышенной чувствительности гальванометра — с еще большей. Важно значение сопротивления W_3.

Очень малые сопротивления. Мостик Томсона. Вышеописанным способом можно измерять не только сопротивление соединительных проводов, но и другие. Однако, для последней цели чаще всего применяется другая схема, предложенная Томсоном, являющаяся видоизменением схемы Уитстона; она состоит в том, что две точки разветвления преобразованы в систему сопротивлений.

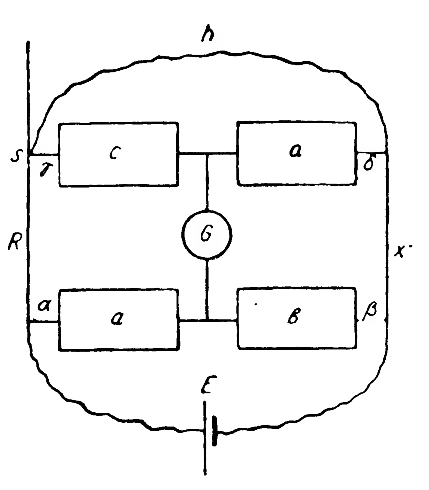


Рис. 379. Схема мостика Томсона.

На рис. 379 через a, b, c и d обозначены четыре не очень малых сопротивления (не менее 10 ом), при чем a и b, c и d соединены друг с другом без переходного сопротивления, при чем всегда[2] $a = c$, $b = d$. Гальванометр G и батарея E, обладающая большим разрядным током, присоединены к разветвлениям моста. Пусть x будет неизвестное малое сопротивление, R — в измеримых пределах изменяемое, также малое сопротивление со скользящим контактом s (золоченая манганиновая проволока или стержень). Соединительные провода α, β, γ, δ должны быть малы по сравнению с a, b, c, d; сопротивление проволоки h (шунтирующей) не должно превышать 0,1 ома.[3]

Передвигая s, изменяют сопротивление R до тех пор, пока гальванометр не покажет отсутствие тока. Тогда

$$x = R \cdot \frac{b}{a}$$

Отношение $a : b$ может быть выбрано по желанию; a и b (а также c и d) изготовляют обычно в виде двух магазинов сопротивлений с катушками в 10, 10, 100 и 1000 ом каждый, так что $x : R$ может изменяться от 10 : 10 до 10 : 1000. Продажные приборы содержат также сопротивле-

---

[1] Отклонение от этой установки показывает, что условия не соблюдены в точности, например, что x и y еще имеют заметные значения по сравнению с W_2 и W_1.

[2] Как показывает формула на стр. 426, это условие основано не на принципиальных, а на практических данных.

[3] h имеет большое влияние на чувствительность установки (см. формулу). Чем меньше h, тем больше чувствительность, и тем меньше влияние ошибки в условии $ad = bc$.

ния в 10 000 ом, но отношение 10 : 10 000 может применяться только тогда, когда точно учтены все возможные источники ошибок.[1]

h и E должны быть присоединены непосредственно к x и R, а не к a, b, c, d, так как в последнем случае α, β, γ, δ участвовали бы в схеме, как части x и R. Если соединения β и δ должны быть очень длинными (α и γ легко сделать короткими), то на их длину необходимо вводить поправку. Во всяком случае нужно стараться делать $\beta = \delta$.

Все подробности выясняются из следующего уравнения для силы тока в мостике Томсона, которое приведено здесь для чаще всего встречающегося частного случая, когда

$$a + b \gg h + x + R$$

или

$$c + d \gg h$$

$$i = E\frac{(ad - bc) + \dfrac{a + b}{x + h + R}(xc - Rd)}{ab(c + d) + cd(a + b) + w(a + b)(c + a)}$$

Здесь, как и на стр. 415, w и i означают сопротивление и силу тока в гальванометре. Как видно, знаменатель тот же, что и при простой схеме Уитстона. Специальное условие $ad = bc$, всегда выполняемое на практике, приводит при $i = 0$ к вышеприведенному условию равновесия

$$\frac{x}{R} = \frac{d}{c} = \frac{b}{a}$$

Ясно также, что и без выполнения последнего условия возможно отсутствие отклонений гальванометра. Это значит, что x определен с известной погрешностью, когда одно из сопротивлений a, b, c, d неверно.[2] Относительная величина этой ошибки сильно увеличивается, если h заметно больше, чем $x + R$.

Поэтому α, β, γ, δ должны быть меньше, чем ошибки a, b, c, d, в особенности же должно быть соблюдено условие $(a + \alpha):(b + \beta) = (c + \gamma):(d + \delta)$.

Чувствительность измерения, если $ad = bc$, зависит следовательно от множителя $\dfrac{a + b}{x + h + R}$ в первую очередь, а во вторую — от сопротивлений, фигурирующих в (постоянном) числителе.

Наборы сопротивлений. Лучшие существующие в настоящее время в продаже магазины сопротивлений в большинстве случаев так хорошо калиброваны, что ошибки, — предполагая, разумеется, правильное обращение с приборами, — составляют меньше, чем 0,001, и для работ, описываемых в данном руководстве, ими можно по большей части пренебречь. Если ограничиться самым необходимым минимумом, то достаточно пользоваться сопротивлениями в 10, 100 и 1000 ом. Однако,

---

[1] Необходимо учитывать, что катушки сопротивлений лишь при особо тщательном изготовлении дают ошибку меньше, чем $\pm 0{,}02\%$.

[2] При обычных значениях a, b, c, d и постоянном i относительная ошибка в d, если a, b и c верны и $h : (R + x) \approx 10$, увеличивается в x примерно в 10 раз. Отсюда легко найти, насколько точно должны быть известны сопротивления соединительных проводов α, β, γ и δ.

полный реостат от 0,1 до 2000 или 10 000 ом представляет все же существенные преимущества.

Наборы сопротивлений в большинстве случаев[1] составлены по следующей схеме: 1, 2, 2, 5, 10, 10, 20, 50 и т. д. или 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40 и т. д., или 10 × 1; 10 × 10 и т. д. Включение отдельных сопротивлений производится или выниманием штепселя, который его накоротко замыкает (рис. 380), или перемещением штепселя с подводящей ток проволокой (рис. 381). В первом случае можно обойтись меньшим числом отдельных сопротивлений, в последнем — меньшим числом штепселей (и при этом более простыми).

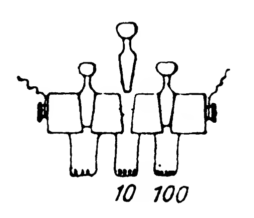


Рис. 380. Штепсели набора сопротивлений.

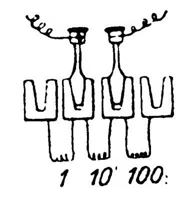


Рис. 381. Штепсели с ответвлением.

Относительно обращения со штепселями все самое необходимое уже указано на стр. 391; то же самое относится и к подвижным контактам, которыми иногда приходится пользоваться при употреблении различных наборов сопротивления. Когда магазин сопротивлений остается без употребления, все штепселя следует вынуть или свободно вставить в отверстия; при употреблении требуемые штепселя должны быть вдвинуты плотно. При приобретении реостата следует обращать внимание на то, чтобы можно было при помощи винтов или при помощи передвижного штепселя устраивать ответвления от отдельных латунных пластин магазина сопротивления.

Силы тока, которые посылаются через сопротивления обычных размеров, не должны превышать при точных измерениях $\frac{0,3}{\sqrt{w}}$ ампер, где w означает сопротивление в омах. При менее точных измерениях можно, без риска повредить сопротивление, посылать через него в продолжение короткого времени ток в 5—10 раз большей силы. Короткая сильная перегрузка, повидимому, вредит меньше, чем слабая, но большой длительности. Если сопротивления погружены в керосин, то можно втрое увеличить максимально допустимые силы тока.

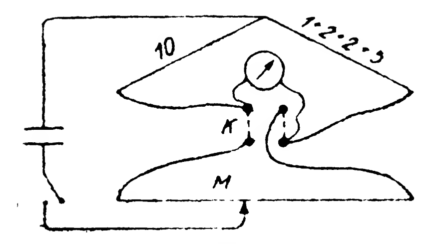


Рис. 382. Схема калибрирования магазина сопротивления.

Калибрирование магазина сопротивления. Схема соединения дана на рис. 382. С помощью удлиненной измерительной проволоки M сравнивают $(1+2+2+5)$ ом с 10-ю омами; после этого сопротивления обмениваются местами, что производится при помощи коммутатора K. Если сопротивления равны, то гальванометр и после этого обмена опять не показывает тока. В противном случае контакт должен быть перемещен на a мм. Отношение сопротивлений тогда будет $\frac{1000 \pm 2a}{1000}$, исходя из предположения, что сопротивление соединительных проволок и ком-

[1] Схема 1, 1, 2, 4, 8, 16, 32... требует наименьшего числа отдельных сопротивлений.

мутатора настолько мало, что его можно не принимать во внимание.

Подобным же образом сравнивают сопротивление (1 + 2 + 2 + 5) с другим отрезком в 10 ом, затем (2 × 10) ом с 20-ю омами и т. д. Вычисление поправки производится по способу, данному в ч. I (стр. 70 и сл.), при чем (1 + 2 + 2 + 5) ом временно принимается за правильное. Схему калибрирования иначе составленных наборов сопротивления легко вывести. Малые сопротивления сравнивают таким же способом, с той только разницей, что в помощь приходится брать сопротивление в 1 ом из другого реостата; [1] впрочем достаточно в большинстве случаев калибрировать сопротивления, начиная с 10 ом и выше.

Изготовление сопротивлений. Если сопротивления должны быть точны в пределах до 0,05 — 0,1%, что для целей физической химии почти всегда является достаточным, то изготовление их не представляет никаких затруднений. В большинстве случаев, где требуются сопротивления в пределах, примерно, до 1000 ом, может служить проволока, дважды обмотанная белым шелком. Из всевозможных сплавов больше всего пригодны манганин [2] (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni; $\sigma = 43 \times 10^{-6}$) и константан (60% Cu, 40% Ni; $\sigma = 50 \times 10^{-6}$) благодаря исчезающе малым температурным коэффициентам их удельного сопротивления. Манганин к тому же показывает чрезвычайно малую термоэлектродвижущую силу против меди и латуни, но зато ржавеет в лабораторном воздухе, в то время как очень устойчивый константан дает против меди значительную э. д. с. — приблизительно в 40 микровольт на 1° С.

Нужно подобрать подходящую проволоку, при чем требуется не менее двух метров; затем определяют сопротивление на метр с точностью до 1% и вычисляют, какая длина требуется для того, чтобы получилась желаемая величина сопротивления. Эта длина отрезается с избытком в 10 см. Требуемый диаметр проволоки составляет приблизительно $\frac{1}{\sqrt{w}}$ мм для манганина и $\frac{1,1}{\sqrt{w}}$ мм — для константана.

Сопротивление наматывается «бифилярно», для того чтобы избежать самоиндукции. Проволоку сгибают (не перегибать под острым углом!) по середине и наматывают обе части вместе на палец или на цилиндрический кусок дерева. Полученную спираль очищают от волокон, перевязывают ниткой и пропитывают концентрированным спиртовым раствором шеллака. После затвердевания получается компактное, удобное в обращении и для прикрепления приспособление. Концы проволоки оставляются достаточно длинными, для того чтобы можно было производить регулирование и прикрепление проволоки.

Так как свеженамотанные катушки в продолжение некоторого времени меняют свое сопротивление, то полезно этот процесс ускорить, нагревая их в течение приблизительно 6 часов в термостате приблизительно при 140°.

Деревянные, стеклянные и металлические катушки необходимы лишь там, где требуется проволока значительной длины; однако последние имеют то преимущество, что они лучше отдают тепло, а потому и употре-

---

[1] Для этого лучше всего пользоваться изготовляемыми ВИМС'ом прецизионными сопротивлениями в 0,1, 1, 10, 100 ом.

[2] Очень тонкую проволоку — для высоких сопротивлений — следует протягивать в холодном состоянии. Поэтому она показывает длительное последействие.

бляются обклеенные просмоленной шелковой тафтой в тех случаях, где требуются точные сопротивления.[1]

Калибровка сопротивлений производится по Уитстоновской схеме. Если имеется в распоряжении набор точных сопротивлений, то данное на рис. 373 (стр. 419) соединение является наиболее удобным, при чем вместо измерительной проволоки MN включается сопротивление, которое надо сверить.

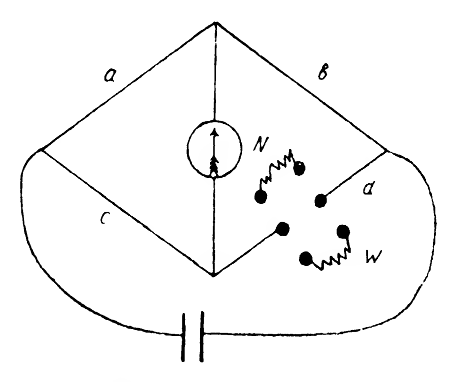
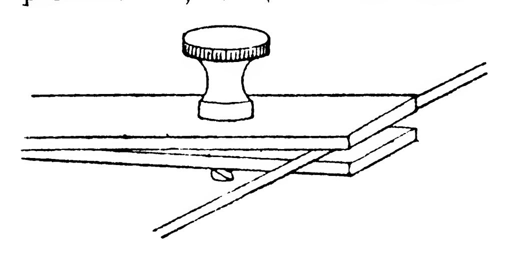


Рис. 383. Калибровка сопротивления.

В других случаях пользуются схемой соединения, показанной на рис. 383. Ветви a и b образованы измерительной проволокой (желательно — «удлиненной»); в c присоединяется сопротивление приблизительно той же величины, что и то, которое нужно воспроизвести (например, соответственный кусок той же самой проволоки). Уравнивают мостик с нормальным сопротивлением N, затем присоединяют переключатель и меняют сопротивление W до тех пор, пока мостик вернется снова в положение равновесия. Для большей уверенности делается еще одно наблюдение с N и одно — с W.

Для того, чтобы удобно было устраивать удлинение и укорачивание проволоки W, концы ее захватываются двумя сильно пружинящими медными зажимами (рис. 384), которые присоединены к прерывателю. После того, как выравнивание достигнуто, проволока сгибается непосредственно у зажима, так что длина ее может быть установлена с точностью до нескольких десятых миллиметра.

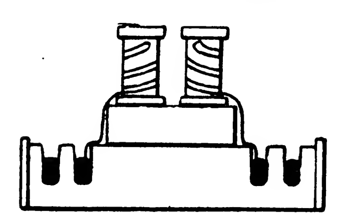

Рис. 384. Зажим для проволок.

При дальнейшем употреблении сопротивления можно прикреплять к толстым медным проволокам, к латунным или к другим находящимся тут же частям аппарата, между которыми они должны проявлять свое действие. Прикрепление производится или при помощи зажима, или путем припаивания (см. ниже); последнее предпочтительнее благодаря тому, что оно обеспечивает неизменность сопротивления. Окончательную регулировку производят после припаивания, соскабливая проволоку у ее конца.

[1] Манганиновые катушки на покрытом лаком дереве для точных измерений непригодны. От влаги их можно предохранить, покрывая тонким слоем твердого парафина. Поглощение влаги катушками вызывает растяжение проволоки и, таким образом, повышает сопротивление. Это явление можно в значительной мере уменьшить, делая катушки более податливыми и нанося на них надрезы или бороздки. Ср. Lindeck, Z. Instr. **28**, 229 (1908). Относительно постоянства и точности манганиновых сопротивлений ср. Jaeger и Lindeck, там же **18**, 97 (1898); **26**, 18 (1906); Jaeger и v. Steinwehr, там же **33**, 293 (1913).

Для соединений, изготовляемых собственными силами, наиболее удобны ртутные контакты. На рис. 385 изображен такого рода набор сопротивлений. Второй ряд ртутных чашечек служит для того, чтобы помещать в них вынутые медные дужки.

Очень большие сопротивления (в 500 или 1000 ом и выше) не могут быть изготовлены описанным выше путем по ряду причин (самоиндукция и емкость при измерениях с переменным током). Они приготовляются либо по Шаперону наматыванием унифилярно (ср. стр. 500), или, что еще удобнее, по Фейсснеру [1] — наматыванием тонкой ленты из константана на слюдяные листочки (толщиною в карту), которые предварительно смазываются раствором шеллака.



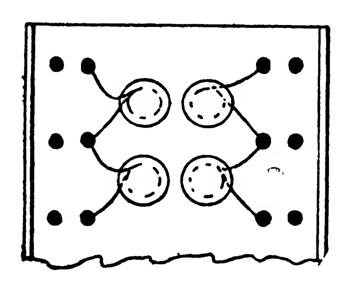


Рис. 385. Набор сопротивлений (одиночные катушки с ртутными чашечками).

Высокие сопротивления, не округленные до определенных значений, изготовляют проще всего горячим платинированием стекла. Жидкость для платинирования («Glanzplatin») разбавляют и при помощи рейсфедера ею наносят штрих на тонкую стеклянную пластинку (белое предметное стекло). После того, как пластинка высохнет, ее очень осторожно нагревают до слабокрасного каления, что, при соблюдении известных предосторожностей, можно производить на паяльной горелке. К соответственным местам припаивают, при помощи мягкого припоя без паяльной жидкости, тонкие проволоки, на концах покрытые оловом. Таким путем очень легко получают сопротивления в 10 000 ом на длине в 10 см. Большие сопротивления получаются нанесением спирали на трубке для сожжения. Такого рода сопротивления могут быть увеличены осторожным соскабливанием их (под лупой) и доведены до желаемой величины. Они, впрочем, не вполне постоянны.

Еще менее постоянными являются графитовые сопротивления, которые получаются нанесением на матовые стеклянные пластинки штрихов карандашом. Концы покрываются медью гальваническим способом, приводя их в соприкосновение с катодом под раствором медного купороса. Потом пластинки ополаскивают водой или спиртом. К местам, покрытым медью, припаивают тонкие проволоки. Выправление производится или расширением или стиранием части штрихов. Время от времени их надо сильно выколачивать или продувать сухим воздухом (Лоренц). Таким путем получаются сопротивления до многих миллионов ом.

Другого рода графитовые сопротивления получают впрессовыванием смеси из графита и гипса (в порошке) в желобки, вырезанные на эбоните или на дереве. Тоже в сильной степени зависящими от температуры, но в других отношениях очень удобными являются «силитовые

[1] Voits Sammlung elektrochemischer Vorträge I, вып. 3.

сопротивления», которые имеются в продаже, как принадлежности к радиоаппаратам.[1]

В настоящее время под именем «мульт-ом» изготовляют заключенные в стеклянные трубки угольные сопротивления в 10^5 и 10^7 ом,[2] имеющие спиральную или цилиндрическую форму; они переносят сильную нагрузку и сохраняют свою величину также и для переменного тока. Но сопротивление их также меняется в зависимости от температуры (приблизительно на 1,6% на градус).

Сопротивление, которое можно установить очень точно («винтовые реостаты»), получаются по способу Энгельманна:[3] кружки из угля или непосредственно или, лучше, переслаивая их мелким углем, накладывают друг на друга и затем при помощи винта их плотно сдавливают друг с другом.[4]

Большие очень постоянные и дешевые сопротивления для слабого тока можно приготовлять при помощи раствора борной кислоты и маннита (Magnanini). 60 г маннита и 20 г борной кислоты растворяют в 1 литре, наполняют этим раствором U-образные стеклянные трубки и приделывают электроды из платиновой проволоки. Удельная электропроводность равняется при 25° приблизительно 1.10^{-7} и меняется только на $2^0/_{00}$ на градус (Нернст).[5] При помощи трубок различной длины и ширины можно таким путем сконструировать набор сопротивлений.[6]

Малые, легко измеряемые сопротивления можно изготовить из стеклянных, наполненных ртутью трубок, вставив в последние платиновый контакт, помещенный в более узкую трубку.[7]

Регулировочные сопротивления[8] **для более сильных токов** можно приготовлять различными способами. В большинстве случаев употребляют спирали из константана, концы которых припаиваются крепким припоем к медным проволокам. Они прикрепляются к фарфоровым кнопкам, которые ввинчены в деревянную раму, обложенную железом или асбестом. Медные проволоки ведут к приспособлениям для включения, которые большей частью состоят из контактов с вращающейся

---

[1] Ходовые величины лежат между $0{,}5 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^6$ ом.

[2] Ср. Lilienfeld и Hofmann, Elektrotechn. Z. **1920**, вып. **44**; см. также Skaupy и Ewest, Z. techn. Physik **1**, 1167 (1920).

[3] Реферат в Z. physikal. Ch. 2, 153 (1887).

[4] Постоянные большие сопротивления можно получать, нанося перекись марганца на кобальтовое стекло по Rood'y, Ann. Physik, Bbl. **26**, 1081.

[5] Другие возможные комбинации суть CdJ_2 в амиловом спирте и [по Campbell, Phil. Mag. **23**, 668 (1900)] спирт + ксилол. A. Gyemant [Z. techn. Physik **8**, 491 (1927)] рекомендует пикриновую кислоту в смеси спирта с бензолом.

[6] Так как концы трубки для того, чтобы в них можно было вставить электроды, должны быть несколько расширены, то, при уравнивании измерительных сопротивлений, нужно принимать в расчет «переходное сопротивление» на месте перехода. Его можно определить при помощи приближенных формул, и, например, для шаровидных расширений оно пропорционально длине трубки, увеличенной на радиус трубки, повторенный k раз. Этот множитель k составляет около 0,82 [ср. также Daniell, Phil. Mag. (6), **30**, 137 и 248 (1915)].

[7] Очень практичная установка описана у Maas и Mennie, J. Am. Chem. Soc. **49**, 431 (1927).

[8] Автоматическое регулирующее сопротивление для токов приблизительно в 5 ампер дал Sackur; ср. Z. Elektrochem. **13**, 674 (1907); см. также O. Hahn, Z. physikal. Ch. **44**, 531 (1903).

рукояткой. Требуемая толщина проволоки выводится из того факта, что 1 см² металлической поверхности при 100° отдает окружающему пространству приблизительно 0,4 ватт, при 200° — приблизительно 1 ватт, при 400° — примерно 4 ватт. Очень выгодно зачернять поверхность (трубной сажей с раствором шеллака), а также применять плоско отвальцованную проволоку.

Балластные сопротивления самых разнообразных форм имеются в продаже в готовом виде. Допустимая нагрузка проволочного сопротивления сильно повышается, если поместить его в керосиновую баню, снабженную свинцовыми трубами, по которым протекает вода. Малые сопротивления для сильных токов конструируются из никкелиновой проволоки или константановой ленты, присоединяемых к переключателю с вращающейся рукояткой. Подробности можно найти в электротехнических прейскурантах. [1]

Применение лампочек накаливания в качестве сопротивления общеизвестно. Лампы включаются главным образом параллельно и потребляют на свечу приблизительно 3,3 ватта, если они имеют угольные нити.

Лампочка с угольной нитью в k свечей на 110 вольт имеет, следовательно (при полной нагрузке), сопротивление в $\frac{110^2}{3{,}3k} = \frac{3{,}7 \cdot 10^3}{k}$ ом; лампа на 220 вольт — $\frac{22^2}{3{,}3k} = \frac{15 \cdot 10^3}{k}$ ом.

Лампу на 220 вольт можно заменить четырьмя соединенными последовательно лампочками на 110 вольт того же числа свечей, лампочку на 110 вольт — четырьмя параллельно соединенными на 220 вольт. Лампы с металлическими нитями потребляют только приблизительно 1 ватт и потому не годятся для этой цели. Относительно изготовляемого Гереусом в Ганау материала для платино-кремниевого сопротивления, так же как относительно применения электролитических сопротивлений (для более сильных токов — раствор соды между железными электродами), здесь может быть упомянуто лишь вскользь. [2]

Проволоки, применяемые для сопротивлений. (Допустимая нагрузка, толщина изоляции). Наиболее употребительными материалами являются никкелин, манганин и константан. [3]

Последний пригоден особенно в тех случаях, когда температурный коэффициент должен быть по возможности малым; манганин немного окисляется на воздухе и имеет несколько большую зависимость от температуры, но несмотря на это он является наиболее употребительным материалом для измерительных сопротивлений, потому что его термосила против меди и латуни мала. Если не требуется постоянной температуры, как при измерительных мостиках (ср. стр. 418), то очень пригод-

---

[1] Относительно одного особого способа изготовления их ср. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **13**, 749 (1907); относительно мощности и обращения с сопротивлениями для сильных токов см. Orlich, Z. Instr. **29**, 241 (1909).

[2] Z. Elektrochem. **6**, 43 (1900); **8**, 125 (1902).

[3] Никкелин состоит приблизительно из 54% Cu, 26% Ni, 20% Zn; манганин — из 84—86% Cu, 2—4% Ni и 12% Mn; константан — из 50—60% Cu и 40—50% Ni. Другими употребляемыми в некоторых случаях сплавами—например для грубых сопротивлений — являются: реотан, хромониккель, круппин. Относительно удельных сопротивлений ср. таблицу на стр. 386.

ными являются платина и крупповская нержавеющая сталь V2A благодаря их устойчивости по отношению к воздуху.

Допустимая нагрузка проволок зависит от различных обстоятельств. Обмотанные и защищенные изолирующей массой проволоки удерживают тепло лучше, чем голые. Проволоки, помещенные в керосин, выносят значительно большую нагрузку благодаря охлаждению.

Обычно при магазинах сопротивления максимальные нагрузки указываются заводами. Нужно отметить следующее, правда, несколько грубое правило: максимально допустимые нагрузки i свободных проволок в амперах (на короткое время) могут быть с достаточной степенью точности выражены следующей формулой:

$$i = kd(1 + \sqrt{d})$$

где d обозначает диаметр в мм (между 0,2 и 4,0), k — константу, которая для никкелина равна 7,6, для манганина 2,5, для константана 6,6, для чистого никкеля — 5,6.

Для свободно подвешенных медных проволок достаточна следующая табличка [1] длительных максимальных нагрузок:

d . . .	1	4	10	50
i . . .	6	20	40	100

Для некоторых целей желательно знать толщину изоляции защищенных проволок. Она равняется в среднем для проволок с ординарной обмоткой 0,02 мм (шелк), 0,05 мм (хлопчатая бумага), при двойной обмотке — 0,035 мм (шелк), 0,10 мм (хлопчатая бумага). [1] Для эмальированных проволок величина эта меняется с диаметром; в этом случае общий диаметр d_1 равен, если голая проволока имеет диаметр d,

$$d_1 = d + 0{,}078\sqrt{d}$$

При $d=1$ мм d_1, следовательно, равен 1,078; при $d=0{,}1$ мм, $d_1=0{,}125$.

Сила тока i (в амперах), вызывающая перегорание тонких проводов, зависит от материала. Серебряная предохранительная проволока при d, равном от 0,08 до 0,3 мм, перегорает при

$$i = 85d^{3/2}; \qquad \sqrt[3]{i} = 4{,}4\sqrt{d}$$

Самые тонкие сорта проволоки (так наз. «волоски») [3] $0{,}02 < d < 0{,}05$ следует с достаточной степенью приближения (до нескольких процентов) той же самой формуле; множитель 85 здесь надо заменить следующими значениями:

Ag	Cu	Fe	Au	Ni	Pt
140	132	36	120	74	85

Фосфорная бронза	Сталь	Манганин	Константан	Латунь
85	36	74	64	91

---

[1] Взята из «Kalender f. Elektrotechniker».

[2] Общий диаметр изолированной проволоки превышает, следовательно, диаметр голой на двойную величину этих значений. Расчет сделан по данным «Kalender f. Elektrotechn.» Литературу см. Edler u. Schuster, Helios **17**, 229—244 (1911).

[3] Коэффициенты имеют лишь приближенное значение; подобрав соответствующие формулы, можно получить значительно лучшее совпадение с наблюденными величинами; однако, в этом вряд ли может встретиться надобность.

В очень коротких отрезках (меньше 1 см) допустимая нагрузка, благодаря отводу тепла примыкающими частями, несколько повышается.

Внутреннее сопротивление элементов и электролизеров. Если имеются два совершенно одинаковых элемента, то их можно включить навстречу друг другу; при замыкании цепи ток не идет, поэтому можно производить измерения слабыми токами, как у металлических проводников. Этот способ дает лишь приближенные значения.

Более точный результат можно получить, если замкнуть элемент большим известным сопротивлением, например, 10000 ом, и измерить разность потенциалов π на концах этого последнего. Если π_0—э.д.с. разомкнутого элемента, то его сопротивление $=10000\,(\frac{\pi_0}{\pi}-1)$ (см. стр. 414 и сл.).

Точные данные для работающего элемента можно получить по нижеследующему способу (Mance). Элемент E (рис. 386), последовательно с подходящим сопротивлением w_2, и ключ T (см. стр. 392) включают в цепь мостика Уитстона (стр. 415), при чем в одну из диагоналей включается указатель тока A с не очень большим сопротивлением w и подходящей чувствительностью. Меняют отношение $w_3:w_4$ до тех пор, пока при замыкании ключа T показание A не перестанет изменяться: тогда иско-

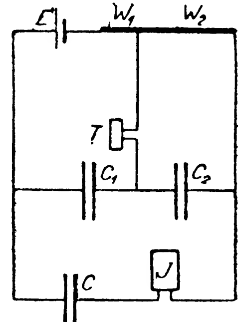


Рис. 387. Измерение сопротивления элемента помощью переменного тока.

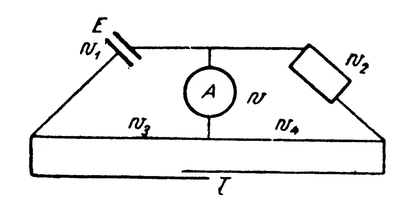


Рис. 386. Сопротивление работающего элемента.

мое сопротивление $w_1=w_2\,\frac{w^3}{w^4}$. Этот способ дает сопротивление работающего элемента. Если известны сопротивления всех элементов схемы, то по законам разветвлений тока (стр. 414) может быть вычислено полное сопротивление приключенной к элементу цепи; если, кроме того, определить вольтметром большого сопротивления или по способу Поггендорфа (стр. 448) напряжение на клеммах E при замыкании тока, то можно вычислить также разрядную силу тока.

Сопротивление разомкнутого элемента[1] определяют помощью переменного тока. На рис. 387 E обозначает элемент, $W=W_1+W_2$ — измерительное сопротивление, C_1, C_2, C — три конденсатора (пригодны небольшие телефонные конденсаторы по 0,5 микрофарады), I — индуктор, T — телефон. Движок между W_1 и W_2 передви-

---

[1] Nernst и Haagn, Z. Elektrochem. **2**, 493 (1896); Haagn, Z. physikal. Ch. **23**, 97 (1897). Здесь изложено по Dolezalek и Gahl, ETZ. 1900; см. также Dolezalek, Der Bleiakkumulator [Halle, W. Knapp (1901)].

гают до тех пор, пока не смолкнет звук в телефоне; тогда сопротивление элемента

$$x = \frac{C_2}{C_1} \cdot W_1 - W_2$$

Отношение $C_2 : C_1$ нужно определить заранее; проще всего для этого измерить вместо E известное (безъиндуктивное и безъемкостное) сопротивление, например, электролита (ср. гл. XVI).

На этой установке измеряют сопротивление разомкнутого элемента, так как разряду препятствуют конденсаторы. Но можно измерять также и сопротивление работающего элемента.

Если сопротивления разомкнутого и работающего элемента не совпадают, то отсюда можно вывести заключение об изменениях, имеющих место при замыкании тока,—например о поляризации электродов (см. стр. 488 и сл.).

Такие же измерения можно производить с электролизерами по схеме Баборовского,[1] в которой ванна, вместо того чтобы включаться между *a*

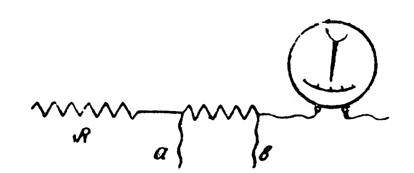


Рис. 388. Калибрирование амперметра.

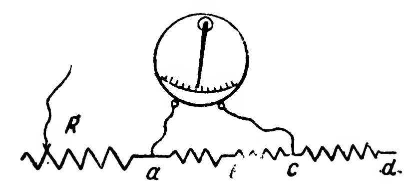


Рис. 389. Калибрирование вольтметра.

и *b*, лежит между *c* и *d*, а батарея соединена с *d* непосредственно, а с *a* — через балластное сопротивление, при чем параллельно *ac*, в случае необходимости, может быть включен небольшой конденсатор.[2]

Калибрирование измерителя тока (амперметра) или гальванометра с произвольными делениями может быть произведено по вышеописанному способу измерения силы тока. Пропускают ток через регулировочный реостат R (рис. 388), известное сопротивление *ab* и градуируемый прибор и определяют при разных силах тока разность потенциалов *a—b* и показание прибора. Последнее равно в каждом случае отношению измеренного падения напряжения к сопротивлению *ab*. Если имеется в распоряжении градуированный измеритель тока, то можно, обратно, измерять разности потенциалов, включив между *a* и *b* кроме измерительного инструмента (гальванометра, капиллярного электрометра) измеряемую разность потенциалов и регулируя при помощи R силу тока так, чтобы нулевой прибор не давал отклонений; тогда разность потенциалов между *a* и *b* равна $W_{ab} i$, где i отсчитывается непосредственно по амперметру.

Способ градуировки вольтметра понятен без объяснений из рис. 389. Если *ab*, *bc* и *cd* — известные сопротивления, то по способу компенсации сравнивают падение напряжения (в зависимости от предела измерения вольтметра) между *a* и *b*, *c* или *d* с нормальным

[1] Baborovsky, Z. Elektrochem. **11**, 465 (1905).

[2] См. также A. Eucken, Z. physikal. Ch. **59**, 72 (1907); Block, там же **58**, 444 (1907), где приводятся общие соображения и литература.

элементом, откуда непосредственно получается цена деления прибора.

Нужно подчеркнуть, что несмотря на то, что в качестве первичных единиц получили международное признание ом и ампер, практически все измерения силы тока сводятся, в конце концов, к ому и вольту. См. об этом у B. Jaeger (l. c.).

Релэ. Под релэ понимается приспособление, которое приводится в действие током слабой силы и при этом само включает или выключает более сильный ток. Такого рода аппараты употребляются или в тех случаях, когда слабого тока недостаточно, чтобы получить какое-либо желаемое действие, или когда сильный ток в каком-либо месте устройства может вызвать его повреждение. Первый случай, как известно, имеется в телеграфных линиях, второй — например, при эксплоатации нагревательных токов (ср. гл. V).

Простейшая форма релэ — якорь электромагнита A любой формы, приводимый в движение слабым током и имеющий контакты для сильного. Контакты эти расположены таким образом, что при действии слабого тока S они замыкаются или размыкаются; это легко достигается при якорном релэ. На рис. 390 контакты C_1 или C_3 приводятся в действие при притягивании якоря, C_2 или же C_4—при освобождении последнего. [1] При этом рычажок натягивается пружиной F. Таким путем можно устроить целый ряд любых форм релэ.

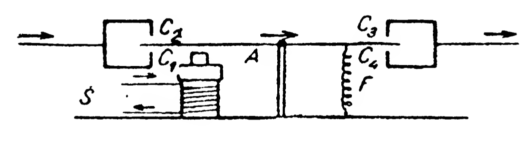


Рис. 390. Релэ.

Надо различать аппараты тока покоя и рабочего тока. В последних контакты (C_1 и C_3) приводятся в действие только при включении тока S, который большую часть времени остается невключенным; при релэ тока покоя C_1 (или C_3) почти всегда замкнут и размыкается только, когда ток S прерывается (на короткое время). Выбор между обеими формами зависит от различных обстоятельств. В устройствах для лабораторных целей, однако, обычно различие между ними не имеет никакого значения.

Сила тока S, которая как-раз еще удерживает якорь (рис. 390) замкнутым, действуя против силы пружины F, вовсе не должна лежать точно по середине между той силой, при которой якорь отпускается, и той, под влиянием которой он как-раз снова притягивается. Получающуюся здесь асимметрию нужно принимать в расчет при решении вопроса о том, каким током пользоваться — рабочим или током покоя. Впрочем, она может смещаться, если пружина F имеет приспособление для натягивания или ослабления (все сказанное относится и к другим формам релэ).

Многосторонность электрических процессов допускает очень разнообразные конструкции релэ уже при пользовании постоянным током. Однако, разумеется, возможно применение и переменного тока; в этом случае можно менять частоту и амплитуду (и именно тоже асимметрически), изменяя этим емкость и индукцию, что делает возможным конструирование очень разнообразных устройств для различных целей.

---

[1] В случае надобности можно, разумеется, использовать оба действия: например, для переключений в цепях тока разной силы.

Можно использовать также тепловое действие электрического тока на отдельные части цепи или применять для достижения соединения освещенность светящегося тела, питаемого током, пользуясь фото-электрическими устройствами (селеновые элементы или фото-калиевые элементы Эльстера и Гейтеля). [1]

В аппаратах, основанных на электромагнитном действии, можно рычажный якорь заменить вращающимся. Таким путем легко достигается большая чувствительность, потому что радиальное плечо, приводимое в движение вращающейся осью, при достаточной длине может давать эффект при очень малых угловых движениях. [2]

Чувствительность электромагнитных релэ можно менять в широких пределах, изменяя механическое противодействие (например, пружины на рис. 390) и магнитную обмотку. Подразделяя обмотку на участки, можно менять чувствительность скачками — в пределах от грубого действия термостатного релэ (при котором колебания в 0,1 ампера не существенны) до устройств, отвечающих очень тонким требованиям, при которых колебания силы тока — уже в 0,001 ампера или даже меньше — имеют значение. Чувствительность их можно еще очень сильно повысить, делая якорь не из мягкого железа, а из магнита. Такие релэ применяются, например, в телеграфной технике.

Особенно чувствительны релэ, работающие на электронных (см. гл. XVII) или неоновых (аргоновых) лампах. [3]

С и л а г л а в н о г о т о к а, р а с п р е д е л я е м о г о п о с р е д с т в о м р е л э, может быть очень значительна. В обыкновенных нагревателях для термостата мы имеем дело в большинстве случаев только с силами тока в один или два ампера; однако, например, в электрических печах предъявляются уже более высокие требования. В таких случаях возникают сильные искры при размыкании, которые не только препятствуют прерыванию, но даже могут испортить контакты. Платиновые контакты при этом распыляются; даже вольфрамовые портятся. Прочнее всего для данной цели угольные контакты, но и они тоже обычно изнашиваются. Для того, чтобы устранить искрообразование, параллельно искровому промежутку включают конденсаторы подходящей емкости. Очень многое зависит от диэлектрической прочности изолирующей прокладки конденсатора: если она очень мала, то возможны пробои. При переменном токе все эти явления усложняются еще более.

Очень удобно помещать тот участок, на котором происходит прерывание, в бескислородное пространство. Это можно осуществить при помощи стеклянных трубок, изображенных на рис. 339—341. Такие трубки выдерживают до 5 ампер; вредное действие более сильных токов можно парализовать параллельным включением нескольких трубок. Для высокого напряжения их не следует эвакуировать полностью: они могут содержать инертный газ под давлением в несколько сантиметров ртутного столба. Для измерительных целей такого рода устройство не годится, однако для более сильных токов в несколько ампер они вполне пригодны.

---

[1] Ср. гл. «Оптика». Относительно электронных трубок в качестве реле ср. гл. XVII.

[2] Для этих целей годятся малые модели употребляемых в телефонных аппаратах «блокировочных сигналов»; они отвечают минимальной устанавливаемой силе тока.

[3] См. H. R i c h t e r и H. G e f f c k e n, Z. techn. Pysik 7, 601 (1926).

Измерение времени и включение по времени. Для измерения небольших интервалов с точностью меньше 1 секунды служат секундомеры (стр. 240). Они приводятся в действие нажимом или передвижением кнопки, а также останавливаются и вновь устанавливаются на нуль; продолжительность хода их — от 1 до 2-х дней; циферблат разделен обычно на $^1/_5$ секунды. Окружность большого циферблата соответствует 1 минуте; целые минуты указываются на малом циферблате. Секундомеры снабжаются также делениями на $^1/_{10}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ секунды с децимальным подразделением, а также с пуском механизма или только стрелок,[1] при чем последняя система работает точнее.

При пуске от руки возникает «ошибка наблюдателя», лежащая в пределах 0,1 сек.; поэтому разность времени пуска и арретирования отсчитывается с ошибкой в несколько сотых секунды. Для более точных часов применяется автоматическое (электрическое) включение, производимое или непосредственно самым измеряемым явлением или, одновременно с ним, одним общим управлением (см. дальше). В этом случае ошибка значительно меньше, а включение от руки не требует напряженного внимания; то же относится и к обратному способу: пуску и остановке опыта при помощи часов (включение по времени см. дальше).

Включение и выключение часов самим исследуемым процессом применяется довольно редко. Наоборот, применение часов для пуска процесса применяется часто: для этого часы снабжаются контактным приспособлением; кроме того, существует много комбинаций для включения и выключения часов и процесса одним и тем же прибором управления.

Электромагнит, управляющий часами, нажимает обычно на кнопку часов. Это требует значительной силы, и вызванные этим сотрясения механизма могут быть причиной ошибок. Лучше всего — торможение баланса часов, которое осуществляется при минимальной затрате силы. Для этого сквозь корпус часов вводят штифт со стопором, который легко прикасается к волоску при нажиме и освобождает его при включении.[2]

Совместное включение осуществляется таким образом, что вспомогательное приспособление включает и выключает ток в цепи или составляет общую часть многих параллельных ветвей и, в свою очередь, действует на прерыватель, включенный сразу в несколько отдельных цепей (электромагнитный якорь со многими контактами).

Третье нажатие на головку часов, приводящее стрелки в нулевое положение, можно использовать для включения другой цепи (например, для замыкания тока через гальванометр). В последнем случае нужно устроить специальный затвор,[3] чтобы не включать одновременно и дру-

---

[1] Часы с включением самого механизма хранят незаведенными. Абсолютные показания секундомеров перед употреблением должны быть проверены. Для этой цели их показания сравнивают достаточно продолжительное время с показаниями точных часов.

Теперь имеются в продаже очень удобные для многих целей секундомеры с двойной стрелкой, дающие возможность измерять, наряду с общим временем, и отдельные отрезки его.

[2] H. Lux, Mech.-Ztg. 1911, 57; Feinmechanik 1, 90 (1922).

[3] Для этой цели пригодно храповое зубчатое колесо специального профиля, применяемое при вышеупомянутом приборе H. Lux'а.

гие цепи. Ключ для приведения в действие от руки, которым можно пользоваться для данной цели, описан А. Эйкеном.[1]

Вместо часов можно пользоваться машиной с падающим грузом по принципу машины Атвуда. Интервал устанавливается по желанию изменением веса противовеса и расстояния между контактами. Все же рекомендуется эмпирическая градуировка. Проще и доступнее ртутный последовательный выключатель, состоящий из стеклянной трубки с острыми платиновыми контактами, расположенными на точно известных расстояниях, наполняемой ртутью из резервуара с краном или капиллярным отверстием, дающим возможность регулировать скорость струи.[2] Можно, конечно, обратить установку и пускать ртуть снизу под давлением. Это, пожалуй, выгоднее, так как ртутные контакты лучше работают на замыкание, чем на размыкание.[3] Если при замыкании контакта ток должен прерываться, то необходимо включить промежуточное релэ.

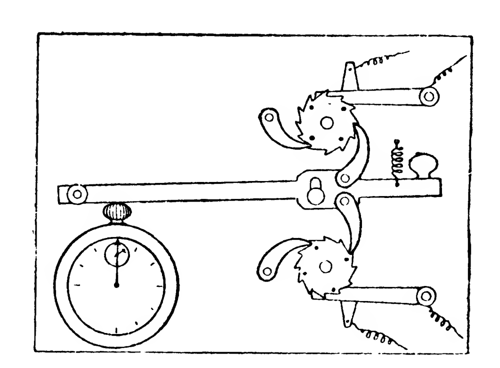
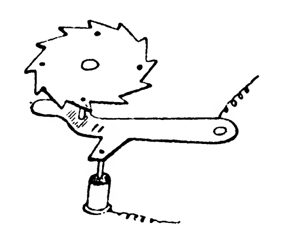



Рис. 391. Схема синхронного включения часов и цепи тока.

Для этих целей очень удобен уже описанный[4] прибор Н. Lux'a. Однократное замыкание и размыкание возможно также при помощи маятника.[5] Для очень коротких промежутков времени (от 0,5 сек. и меньше) пригоден предложенный Гельмгольцем маятниковый прерыватель или прерыватель с конденсаторами (рис. 392). Конденсатор K непрерывно заряжается источником E и напряжение на обкладках его измеряется электрометром S (см. гл. XXII). При размыкании проводника a конденсатор начинает разряжаться через большое сопротивление W, при последующем размыкании проводника b разряд прекращается. Из разности выраженных в вольтах показаний $E_a - E_e$ электрометра, сопротивления

---

[1] Handb. d. Experimentalphysik VIII, 1, стр. 77 (1929). Весьма схожий прибор, которым уже в течение нескольких лет пользуются в Лейпцигском Физико-химическом Институте, дает возможность включать третью цепь непосредственно за второй при втором нажиме. Схема его приведена на рис. 391.

[2] Bennewitz, Z. physikal. Chem. **125**, 111 (1927).

[3] Контакты из твердых металлов имеют обратное свойство, поэтому следует использовать только размыкание.

[4] См. прим. 2 к стр. 438. Прибор большой точности, приводимый в действие астрономическими часами, описан H. J. Johnston'ом (J. Opt. Soc. Am. **17**, 381 [1927]). Об астрономических часах см. L. Ambronn, Astronom. Instrumentenkunde (Berlin).

[5] См. Keesom и Kammerlingh-Onnes, Comm. Leiden. № 143, 1914.

W (в омах) и емкости *F* (в фарадах) конденсатора промежуток времени в секундах вычисляется по формуле: [1]

$$z = \frac{F \cdot (E_a - E_b)}{E_a} W \text{ сек}$$

Разностороннее применение могут найти вращающиеся барабаны (кимографы). [2] Они приводятся в движение или помощью хорошего часового механизма или помощью мотора с постоянной и известной скоростью [3] и снабжены по окружности изолированными друг от друга контактными пластинами, произвольной длины и произвольно расположенными, к которым прижаты двойные пружинные щетки, от которых идут провода — с одной стороны в схему, с другой — к выключателю секундомера. [4] Для измерения времени в этой установке может быть использован камертон с электромагнитным возбуждением. [5] Этот последний вычерчивает на закопченой поверхности барабана кривую, начало и конец которой отмечаются штрихами при помощи вспомогательного тока от одной из контактных пластин. Число волн, длина контактной пластины и период камертона определяют промежуток времени с точностью до 0,01 секунды.

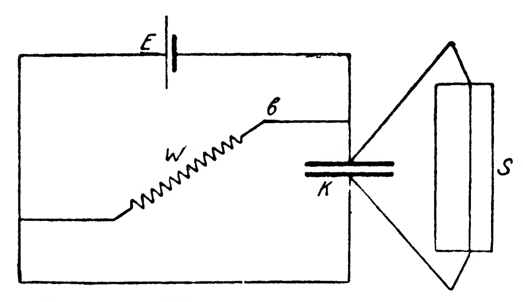


Рис. 392. Прерыватель с конденсаторами.

Если одна из цепей соединена с гальванометром, то контакты последнего должны быть свободны от термоэлектродвижущих сил. Всегда нужно предварительно убедиться в отсутствии этих последних.

Периодические включения на определенные промежутки времени. Очень просто осуществить включение на длительные промежутки времени при помощи обычного будильника. Удлиняют главную ось часов *U* (рис. 393) с задней стороны при помощи металлического стержня *A* и пропускают последний сквозь центр подвижного сменного диска *S* из изолирующего материала, по краям которого впу-

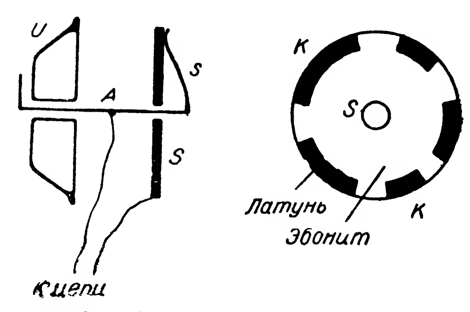


Рис. 393. Схема включения цепи при помощи будильника.

[1] См. подробнее Crantz, Ballistik; см. также Weigert и Kellermann, Z. physikal. Ch. **107**, 5 (1923).

[2] Подробности о кимографах см. в руководствах по опытной физиологии.

[3] О моторах с постоянным числом оборотов см. гл. V, стр. 109. [Заводом «Электроприбор» изготовляются миниатюрные синхронные электромоторы переменного тока с постоянным числом оборотов специально для вращения самопишущих приборов.] *Прим. перев. П. Н.*

[4] См. Behrens и Drucker, Z. physikal. Ch. **113**, 93 (1924).

[5] E. Horn, Diss. Лейпциг, 1927; Drucker, Z. physikal. Ch. **130**, 673 (1927).

щены небольшие металлические секторы K нужной ширины и соответствующими расстояниями друг от друга. Эти последние соединяются между собою и с одним из полюсов источника тока. К другому полюсу провод идет к насаженной на продолжение оси пружинной щетке s. Пока часы в ходу, ток замыкается при каждом соприкосновении щетки с сектором. [1]

В зависимости от диаметра диска и качества часов, установка работает с точностью до нескольких секунд. Большую точность при больших промежутках времени дают дорогие большие настольные часы с включающими приспособлениями. [2] Интервалы в целые минуты или значительные доли минуты очень точно даются секундомерами с контактными приспособлениями.

Вместо этих приспособлений можно пользоваться быстро вращающимся барабаном с контактным венцом (стр. 440) или медленно вращающимся прерывателем. [3] Точность их меньше, чем у часов: она должна быть периодически поверяема; зато с их помощью можно получить прерывания значительной частоты.

Такие прерывания можно получить также при помощи камертона, который приводится в действие электромагнитом, и одна из ножек которого снабжена контактным острием, периодически нажимающим на контактную пластинку, изолированную от камертона. Такие камертоны имеются в продаже. Их необходимо время от времени калибровать, сравнивая, например, с прецизионными секундомерами. Можно заменить контактное включение тока камертоном, передавая колебания на электронную лампу (ср. гл. XVII).

Глава XV

Электродвижущая сила

Кадмиевый нормальный элемент. [4] Для получения точно известных электродвижущих сил служат так называемые нормальные элементы, из которых кадмиевый элемент является наиболее целесообразным.

Приготовление кадмиевого элемента производится следующим образом: Н-образный сосуд (рис. 394), оба колена которого снабжены

---

[1] См. Drucker, Helios, **28**, 313 (1922).

[2] Астрономические часы соединяют теперь со схемой из катодных ламп для периодического включения таким образом, что каждое колебание маятника вызывает в цепи лампы емкостный эффект; см. H. Mahnkopf, Z. Geophysik, **5**, 49 (1929); P. Lejay, Deutsche Uhrmacherztg. 1928, **23** и **43**, 899, 981; H. Richter и H. Geffcken, Uhrmacher-Woche, 1929, 48.

[3] Подобное устройство для одновременного приведения в действие нескольких цепей посредством дисков, снабженных контактами, сидящими на одной оси, на которой они могут быть смещаемы друг относительно друга, описано Е. И. Шпитальским, Z. Elektrochem. **30**, 491 (1924). Ср. также прим. 1.

[4] Ср. Jaeger, Normalelemente (Halle, изд. Кnapp 1902), где имеется теория, практика и подробная сводка литературы; затем Jaeger и Lindeck, Zeitschr. f. Instrum. **21**, 33 (1901); Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 38 (1900); Jaeger, Zeitschr. f. Instrum. **20**, 308 (1900).

защищенными (ср. т. I, стр. 133) платиновыми подводящими проволоками, заполняется на одной стороне чистой сухой ртутью, а на другой — кадмиевой амальгамой. Кадмиевая амальгама получается путем сплавления в чистой пробирке одной весовой части продажного чистого кадмия (относительно пробы и способов очистки см. дальше) с 7—8 весовыми частями чистой ртути. Амальгама при 100° делается жидкой, но при комнатной температуре застывает в тестообразную массу. Затем приготовляют насыщенный раствор сульфата кадмия, перетирая в ступке примерно в течение получаса продажный чистый кристаллический сульфат кадмия $[CdSO_4 + {}^8/_3H_2O]$ с водой. Нагревать смесь при этом бесполезно, потому что температурный коэффициент растворимости ничтожно мал. Для приготовления насыщенного раствора требуется приблизительно 1 часть воды на 1 весовую часть кристаллической соли.[1]

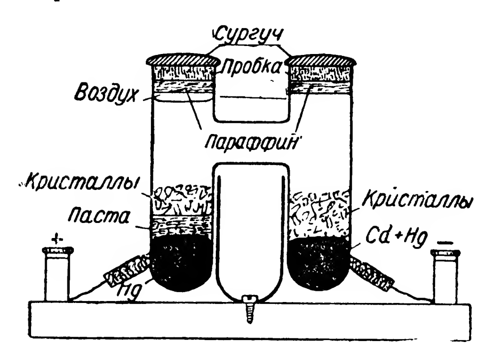


Рис. 394. Кадмиевый нормальный элемент.

Нерастворившейся части сульфата кадмия дают осесть и сливают насыщенный раствор для дальнейшего употребления. Осадок растирают с сульфатом закиси ртути, небольшим количеством металлической ртути и насыщенным раствором сульфата кадмия; после этого смеси дают отстояться, насыщенный раствор сульфата кадмия сливают, заменяют новым, снова растирают и таким способом освобождают возможно полнее сульфат закиси ртути от всех растворимых примесей и сульфата окиси ртути. Полученной тестообразной массой сульфата закиси ртути, металлической ртути и сульфата кадмия (так называемой «пастой») покрывают металлическую ртуть приблизительно на 5 мм высоты. Оба колена и соединительная трубка наполняются кристаллами сульфата кадмия величиной примерно с горошину и насыщенным раствором той же соли. Затем оба колена заливают парафином, при чем надо позаботиться о том, чтобы остался небольшой пузырек воздуха, потому что в противном случае сосудик в жаркое летнее время может лопнуть. Для этой цели сначала заливают одно колено, наклоняя вводят туда немного воздуха и только после этого заливают второе. На парафин накладывают круглую пробковую пластинку, и затем все заливается сургучом. Можно также просто запаивать оба колена прибора.

Весь элемент укрепляется, как показывает рисунок, на особой подставке, для чего могут служить выдолбленные соответственным образом пробки. Проволоки зажимаются в винтовых клеммах. При впаивании проволок следует по возможности избегать легкоплавкого стекла (эмали), содержащего свинец, — во всяком случае оно не должно быть черным (вследствие восстановления свинца).

При применении продажных химически чистых реактивов отклоне-

[1] Если такой раствор требуется часто, то следует держать его в запасе в готовом виде над твердыми кристаллами, потому что соль растворяется очень медленно.

ние от нормальных значений, зависящее от примесей, не превышает ± 0,2 милливольта. Наиболее опасная примесь к кадмию есть цинк, который значительно повышает э. д. с. Простой метод испытания препарата состоит по Милиусу и Функу [1] в следующем: кадмий расплавляют в открытом фарфоровом тигле и образовавшуюся из окисла корочку пробивают стеклянной палочкой; если кадмий содержит цинка больше, чем 0,01%, то цветных колец окиси не образуется. Относительно электролитической очистки см. там же. Нужно тщательно избегать загрязнения ртути амальгамой кадмия. Относительно очистки ртути ср. стр. 149. Вообще же для очистки ртути достаточно два раза взболтать ее с раствором азотнокислой закиси ртути; перегонка или электролитическая очистка ее является излишней. Ртуть испытывают на чистоту путем определения ее э. д. с. по сравнению с э. д. с. ртути, осажденной электролитически на платине (стр. 393). В качестве электролита служит разбавленная серная кислота, взболтанная с избытком сульфата закиси ртути. Сульфат закиси ртути иногда загрязнен сульфатом окиси ртути, которая при растирании с металлической ртутью восстанавливается не полностью. Все эти обстоятельства, так же, как, например, неполное насыщение раствора сульфата кадмия, обусловливают то, что электродвижущая сила свеже составленного элемента иногда оказывается больше на 1 милливольт. По мере того, как все произвольно протекающие процессы приходят к концу, э. д. с. приближается к ее окончательному значению, которое она в большинстве случаев достигает уже спустя 48 часов с отклонением не больше, чем на 0,3 милливольта.

Почернение сульфата закиси ртути на свету не вызывает заметного изменения электродвижущей силы.

Величина зерен сульфата закиси ртути в продажных препаратах обыкновенно очень различна: это обстоятельство может вызвать отклонение больше чем на 0,1 милливольта. Крупнозернистый препарат, [2] который в отношении э. д. с. определен достаточно точно, получают, медленно по каплям добавляя раствор нитрата закиси ртути в серную кислоту умеренной концентрации при 80—100°.

Очень грубое зерно, без примеси более мелких частиц, вызывает медленную установку элемента при изменении температуры.

Заметные ошибки может вызвать присутствие в растворе кислорода.[3] Поэтому всегда следует применять воду без воздуха или перед употреблением очищать раствор сернокислого кадмия кипячением или продуванием водорода. Небольшая примесь серной кислоты (до 0,002 молей) полезна, так как она повышает скорость установления потенциала как после изготовления, так и при изменении температуры, не влияя заметно

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 157 (1897). Высшей степени чистоты металлический кадмий приготовляет фирма Кальбаума.

[2] v. Steinwehr, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 358 (1906); Zeitschr. f. Instrum. **25**, 205 (1905).

[3] G. Hulett, Physic. Rev. **27**, 3611 (1908); Wolff и Waters, Bul. Bur. Stand. **4**, 29 (1907); Obata, Pr. Phys. Math. Soc. Japan (3), 2, 232 (1920); **3**, 136 (1921); W. C. Vosburgh и M. Eppley, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2268 (1923); **146**, 104, (1924); **47**, 1255 (1925); M. Randall и H. A. Stone там же **51**, 1745 (1929); W. S. Niederhauser и G. A. Hulett, там же **51**, 2327, 2345 (1929).

на напряжение. Большие концентрации пропорционально повышают напряжение.[1]

Э. д. с. элемента с насыщенным раствором между 15° и 25° следует уравнению:

$$E_t = 1{,}0183 - 0{,}00004\,(20^\circ - t^\circ) \text{ интернац. вольт.}$$

Выше 35° отклонение от линейного закона уже становится ощутительным.

Компания Вестон изготовляет элементы без кристаллов сернокислого кадмия, с раствором $CdSO_4$, насыщенным при 4°, т. е. содержащим около 43% $CdSO_4$. Температурный коэффициент элемента практически равен нулю; напряжение составляет 1,0187 вольт.[2]

Для некоторых целей внутреннее сопротивление описанных элементов (от 500 до 5000 Ω в зависимости от толщины слоя пасты или величины кристаллов) слишком велико. Тогда кристаллы сульфата кадмия устраняются, и пасту берут над ртутью слоем не толще 1 мм. Кроме того можно для этой цели увеличивать поперечное сечение элемента.

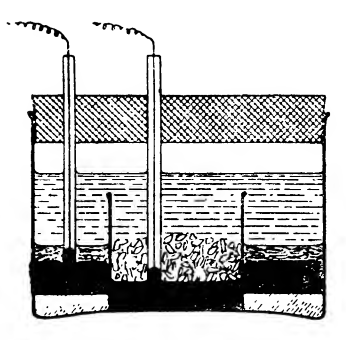


Рис. 395. Нормальный элемент стационарного типа.

На рис. 395 изображен простой, но не переносный тип прибора; его легко изготовить.[3] Дно кристаллизатора диаметром 12 см обливают расплавленным парафином так, чтобы оно сделалось ровным. До затвердевания в парафин вдавливают меньшую и более низкую чашку диаметром 8 см. Кольцеобразное наружное пространство заполняют слоем ртути в 1 см высотой и покрывают ее некоторым количеством сернокислой закиси ртути и раствора сернокислого кадмия. Во внутреннюю чашку загружают амальгаму и вставляют, еще до затвердевания последней, стеклянную трубку с впаянной в дно платиновой проволокой. Затем покрывают амальгаму слоем кристаллов,[4] наполняют чашку, не взмучивая сернокислую закись ртути, насыщенным раствором сернокислого кадмия выше верхнего края внутренней малой чашки и закрывают всю систему большой парафинированной пробкой с отверстием для стеклянной трубки. В пробку вставляют вторую стеклянную трубку с платиной для соединения со ртутью. Все кроме того заливается сверху парафином. В трубки вводятся соединительные провода. Этот элемент дает большой разрядный ток и может быть замкнут на сопротивление в 1000 ом без заметного падения э. д. с. Его внутреннее сопротивление меньше 10 ом.

Если элемент должен быть переносным, то полезно вместо ртути применять амальгамированные платиновые электроды. На пасту *a* (рис. 396), в которую вставлены эти электроды, накладывают слой очищен-

---

[1] Vosburgh и Eppley, цит. выше; более старые значения 1,0136 и 1,0190 базируются на других стандартизованных единицах (см. гл. XIV стр. 385).

[2] Ср. Vosburgh и Eppley, цит. выше; см. также W. Jaeger, Normalelemente.

[3] Другая форма описана у E. Bose, Z. Elektrochem. 6, 457, (1900); Z. physikal. Ch. 34, 758 (1900).

[4] Можно обойтись и без кристаллов.

ной и промытой асбестовой или стеклянной ваты *b*, насыщенной раствором сульфата кадмия, который укрепляется снабженной отверстиями фарфоровой пластинкой *c* и стеклянной палочкой *d*.

Другая оправдавшая себя на практике форма изображена на рис. 397. Одно из колен сосуда снабжается перетяжкой при *A* так, чтобы туда можно было посадить парафинированную пробку *K*. Сквозь эту пробку проходит стеклянная трубка *R*, запаянная снизу, снабженная двумя отверстиями *u* и *o*, и такой длины, чтобы она упиралась в верхнюю пробку. При *u* трубка свободно наполняется чистой ватой. Правую нижнюю часть, как обычно, наполняют ртутью, пастой и раствором, очищают при *A*, вставляют пробку *K* и заливают парафином. Трубку *R* заранее полностью, без пузырьков, заполняют раствором. Под пробкой *K* должен остаться пузырек воздуха. Соединительную трубку заполняют стеклянной ватой, лучше из химического (твердого) стекла. Помещенная в левом колене амальгама поддерживается несколькими вдавленными остриями. Дальше поступают, как обычно. И этот тип элемента можно без риска опрокидывать, встряхивать и т. п.

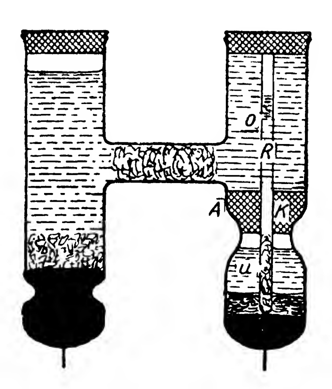


Рис. 397. Переносный нормальный элемент (модель II).

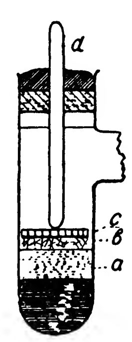


Рис. 396. Переносный нормальный элемент (модель I).

Максимальная сила тока, которую кадмиевый элемент с твердым кристаллами может длительно выдержать, не изменяя электродвижущую силу больше чем на 0,5 милливольт, равна при средних размерах (поверхность электродов примерно в 2 см^2) приблизительно 0,1 миллиампера. Поврежденные коротким замыканием элементы постепенно снова приходят к норме. Чем больше внутреннее сопротивление элемента, тем, разумеется, в меньшей степени ему вредит короткое замыкание.

Раньше почти исключительно употреблялся нормальный элемент Кларка; в настоящее время он почти совершенно вытеснен кадмиевым и вестоновским элементами; элемент Кларка состоит из 10%-ной амальгамы цинка, из насыщенного раствора сульфата цинка, сульфата закиси ртути и металлической ртути. Относительно приготовления его см. Иегер, l. c.

Э. д. с. его равняется 1,4328—0,00119 (t—15)—0,000007 (t—15)^2 междунар. вольт. Температурный коэффициент, следовательно, значительно выше, чем у кадмиевого элемента; к тому же электродвижущая сила показывает сильное «отставание» («Nachhinken») при изменениях температуры.

При 38° происходит превращение $SO_4 \cdot 7H_2O$ в $SO_4 \cdot 6H_2O$; поэтому при этой температуре уже нельзя пользоваться вышеприведенной формулой.

Хорошо определенный (с точностью до 0,1 милливольта) нормальный элемент можно составить также так: ртуть-каломель $(NaCl\frac{n}{1} + HCl\frac{n}{4})$

$PbCl_2$, Pb-амальгама (двухфазный). Его электродвижущая сила равняется

$$0{,}5304 + (t - 30^\circ)\ 0{,}00013 \text{ вольт}$$ [1]

Для многих целей очень удобным являются элементы с э. д. с., равной точно 1 вольту. Их электроды состоят из цинка и ртути. Последняя покрывается каломелью; сверху наливается концентрированный раствор хлористого цинка удельного веса 1,409; цинковая палочка амальгамирована. Хлористый цинк обычно является основным (вследствие гидролиза); к водному раствору хлористого цинка, несколько более концентрированному, чем нужно, прибавляют по каплям кислоту до тех пор, пока белый осадок как-раз растворится; полезно также раствор оставить на несколько дней стоять с цинковыми обрезками для того, чтобы осадить следы кадмия, которые часто имеются в солях цинка. Вместо того, чтобы растворять твердый хлористый цинк, лучше получить его обменным разложением между сульфатом цинка и хлоридом бария в нагретом растворе; после охлаждения отфильтровывают. Таким путем получается значение э. д. с., равное приблизительно одному вольту с точностью до 1%. Спустя несколько дней после того, как элемент составлен, его сравнивают с нормальным кадмиевым элементом и определяют отклонение его э. д. с. Разбавление раствора хлористого цинка повышает электродвижущую силу, концентрирование понижает ее; таким путем можно, если нужно, устранить существующее отклонение. Температурный коэффициент элемента мал: он равняется только +0,00007 вольта на градус. Элементы эти остаются постоянными очень долго. [2]

Наконец, для измерений средней точности в качестве эталонного элемента может служить наполовину разряженный аккумулятор (э. д. с. =2,0 вольт). [3]

Измерение электродвижущих сил. Способ непосредственного измерения. Так как отклонение гальванометра при данном сопротивлении в известных границах пропорционально электродвижущей силе, то эту последнюю можно определять просто из наблюденных при помощи зрительной трубы и шкалы отклонений, если определить непосредственно перед наблюдением и после него отклонение, вызванное нормальным элементом. Для того, чтобы обезвредить некоторое различие в сопротивлениях, а т кже с тем, чтобы э. д. с. элемента при отдаче тока по возможности не менялась, в цепь тока включается очень большое сопротивление. Для этой цели берут возможно более чувствительный гальванометр и включают такое сопротивление, чтобы отклонение достигло подходящей величины. Требуемые для этого большие сопротивления, соответствующие примерно 1 мегому (10^6 ом), изготовляют по способу, описанному на стр. 430 и след.

Если нельзя пренебречь сопротивлением измеряемой цепи, надо включить ее одновременно с нормальным элементом, а именно один раз последовательно, а второй раз — навстречу. Если π — измеряемая

---

[1] Babinski, Диссерт. Лейпциг, 1906.

[2] Ср. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 403 (1887).

[3] Относительно зависимости э. д. с. от концентрации кислоты, температуры и степени заряженности см. Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators [Halle bei Knapp (1901)]; Thibaut, Zeitschr. f. Elektroch. 19, 81 (1913).

э. д. с., π_0 — э. д. с. нормального элемента и a и b — оба отклонения, то $a : b = (\pi + \pi_0) : (\pi - \pi_0)$, отсюда

$$\pi = \pi_0 \frac{a + b}{a - b}$$

Другой способ, совершенно независящий от сопротивления, состоит в том, что с измеряемой электродвижущей силой соединяют конденсатор, а затем его разряжают через гальванометр. Отсчитывают только первое отклонение по возможности недемпфированного гальванометра, потому что здесь имеет место не длительный ток, а мгновенное разряжение. Отключение конденсатора от цепи и его соединение с гальванометром должно быть произведено возможно быстро; кроме того гальванометр должен быть включен лишь на один момент для того, чтобы влияние последействия было бы устранено. Но этот метод тоже требует чувствительного, не слишком быстро колеблющегося гальванометра.[1] Ср. стр. 401 («баллистический гальванометр»).

Равным образом независимыми от сопротивления являются измерения потенциалов при помощи электростатических электрометров, напр. с помощью описанного на стр. 408 квадрантного электрометра. В таком случае поступают таким образом, что отклонение, которое дает нормальный элемент, сравнивают с отклонением исследуемой цепи, установив предварительно пропорциональность между электродвижущей силой и наблюдаемым отклонением.

Капиллярный электрометр является для этой цели менее пригодным, потому что пропорциональность между отклонением и электродвижущей силой существует только в очень узких пределах. Очень большая емкость в большинстве случаев не вредит; однако надо иметь в виду, что капиллярный электрометр требует длительного тока, который, вообще говоря, при достаточно узком капилляре получается очень малой силы, в большинстве случаев меньшей, чем в гальванометре. Но во всяком случае этот ток не является неизмеримо малым, как при хорошо изолированных электростатических электрометрах. Он стоит, следовательно, в этом отношении между квадрантным электрометром и гальванометром.

Здесь как раз уместно указать на то, что расходование тока играет очень значительную роль при измерении электродвижущих сил. Влияние на электродвижущую силу небольших количеств примесей при потреблении тока относительно быстро сходит на-нет. Однако, загрязнения успевают оказать свое влияние, если сила тока, хотя бы и при длительном потреблении тока, исчезающе мала. Следовательно, при помощи одного и того же элемента можно, в зависимости от расходования тока, измерить совершенно различные электродвижущие силы. Значение примесей в этом случае совершенно аналогично значению летучих примесей при статических и динамических измерениях упругости пара (см. стр. 216 и след.).

---

[1] Подробности см. у Kohlrausch, W. Jaeger, Mayer и Werner; Beans и Oakes, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2116 (1920); Beans и Walden, там же **50**, 2673 (1928); Davis, Oakes, Salisbury, Ind. Eng. Chem. **15**, 182 (1923); Davis и Davidson, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2053 (1928); G. Jones и B. A. Kaplan, там же **50**, 1845 (1928).

При выборе того или другого метода измерений решающими и здесь являются аналогичные соображения: чем меньше количество вещества, влияние которого на э.д.с. должно быть исследовано, чем легче меняется э.д.с. при потреблении тока,—тем меньше должно быть это потребление тока, и наоборот, если загрязнения, влияющие на электродвижущие силы, должны быть элиминированы, нужно озаботиться о соответствующем расходовании тока. Квадрантный электрометр с переменным шунтом мог бы служить в этих случаях в качестве прибора наиболее общего типа.

Измерение электродвижущих сил по методу компенсации. Более целесообразными, чем вышеописанный метод, являются методы, при которых измерение электродвижущей силы сводится к измерению сопротивлений. Принцип дан был Поггендорфом в его методе компенсации и усовершенствован Дюбуа-Раймоном. Подлежащей измерению электродвижущей силе противопоставляют меняющуюся разность потенциалов; последнюю меняют до тех пор, пока одна не уничтожит другую. Момент компенсации узнается при помощи включенного в цепь гальванометра или электрометра, которые здесь играют роль только гальваноскопа или электроскопа.

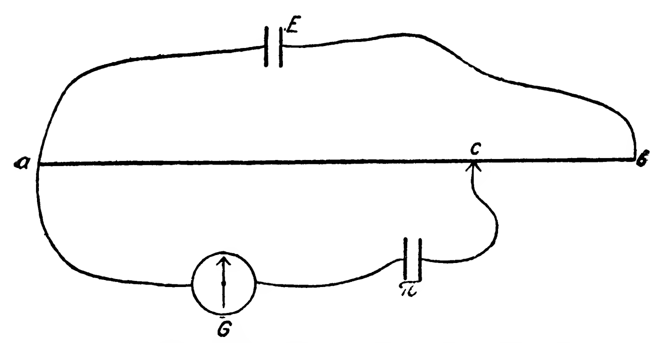


Рис. 398. Схема компенсационной установки.

Схема установки дана на рис. 398. E — постоянная цепь, электродвижущая сила которой должна быть больше измеряемой; эта цепь замкнута через сопротивление ab. Измеряемая [1] цепь π соединена через гальванометр или электрометр с a; подвижный контакт c передвигается по сопротивлению ab до тех пор, пока измерительный прибор не покажет нуль. Повторение этого определения с нормальным элементом дает желаемое значение. При этом π и электродвижущая сила нормального элемента π_0 относятся друг к другу так же, как сопротивления ac и ac_0, при которых обе цепи были компенсированы. Метод этот основан на том, что потенциал от a, где значение его принимается равным нулю, возрастает до величины b, пропорционально доле ac общего сопротивления; отсюда можно найти, если $E > \pi$, где-нибудь в промежутке между a и b значение потенциала, которое равно π, при том условии, что одноименные полюса π и E соединены между собой.

В качестве нулевого инструмента рекомендуется капиллярный электрометр (гл. XIV, стр. 410). Если сопротивление цепей очень велико или требуется чувствительность выше 0,0001 вольта, то

[1] Цепь π можно, вместо того, чтобы присоединять ее к a, подвести к второму подвижному контакту c'. Напряжение определяется тогда отрезком cc'. О других вариантах см. гл. XIX.

необходимо пользоваться зеркальным гальванометром. В последнее время, однако, рекомендуют работать со стрелочными гальванометрами. Но лишь наилучшие типы последних, с подвесом на ленте, равноценны капиллярному электрометру по чувствительности к току, при чем их скорость установки на нуль все же значительно меньше. Чувствительность может быть значительно повышена при помощи усилителей, например электронных ламп (см. гл. XVII). Сопротивление *ab* должно быть выбрано так, чтобы э.д.с. первичного элемента *E* менялось бы незначительно при длительном действии тока. При употреблении аккумулятора емкостью приблизительно в 10 амперчасов и выше (или двух последовательно соединенных больших купроновых элементов) достаточно бывает сопротивления в 10—25 ом, которое дает измерительная платино-иридиевая проволока длиной в 1 метр и толщиной в 0,15—0,1 мм.

Так как миллиметры можно отсчитывать непосредственно, а десятые доли *мм* можно прикинуть на глаз, то при применении аккумулятора (э. д. с. = 2 *V*) можно прямо отсчитать 2 милливольта, с точностью до 0,2 милливольта, конечно, если прибор *G* достаточно чувствителен. В большинстве случаев такая точность совершенно достаточна. Если желательна большая точность (напр. при электрических измерениях температур), то можно пользоваться удлиненной измерительной проволокой (стр. 419). сопротивление которой целесообразно довести до какого-нибудь круглого числа ом. [1]

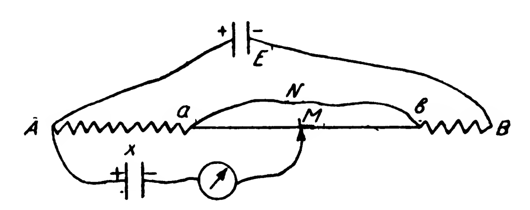


Рис. 399. Удлиненная измерительная проволока с боковым ответвлением.

Что и в этом случае установка дает правильную часть общей э. д. с., видно из рис. 399. Если *M* — положение контакта на измерительной проволоке *aMb*, при котором в цепи *AxM* не протекает ток, то соединение *AxM* может быть прервано без того, чтобы цепь *aMb* и *aNb* претерпела какое-нибуль изменение. Между точкой *N* бокового ответвления, для которой имеет место равенство отношений: $\frac{aN}{aM} = \frac{bN}{bM}$, и точкой *M* измерительной проволоки, однако, не имеется разности потенциалов; следовательно мы можем представить себе эти точки *M* и *N* соединенными между собой проволокой, при чем в *AxM* сохраняется отсутствие тока.

Для измерения потенциалов можно также применять укороченную измерительную проволоку (стр. 4 9). Так как из 100 см проволоки 60 см ее натянуты, то можно от аккумулятора ответвлять до 1,2 вольта и измерять непосредственно. Если нужно измерить большую э. д. с., на-

---

[1] Подробности относительно соединений такого рода для измерений с точностью в пять знаков см. Bodländer, Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, 409; Babinski, Диссертац., Лейпциг, 1906. Определение отношения сопротивлений, соответствующего компенсации известного напряжения, может быть заменено вариированием сопротивления, включенного только в цепь рабочего элемента, — до тех пор, пока не наступит компенсация, и измерением падения напряжения в главной цепи при помощи включенного выверенного амперметра в качестве вольтметра (ср. Bose, Phys. Zeitschr. 2, 152 (1900); Lindeck и Rothe, Z. Instr. 20, 293 (1900).

пример 1,4 *V*, то навстречу ей присоединяют нормальный кадмиевый элемент и измеряют разницу приблизительно в 0,4 вольта.

Надо иметь в виду, что э. д. с. аккумулятора, который долгое время стоял разомкнутым, первое время после включения тока несколько понижается, а затем остается относительно постоянной. Поэтому измерение надо начинать лишь спустя приблизительно 10 мин. после включения первичного тока и в продолжение целой серии опытов первичный ток надо держать длительно замкнутым. Время от времени — лучше всего перед каждым измерением и после него — нужно определять положение контакта, отвечающее нормальному элементу.

При применении менее постоянных первичных элементов, например элементов Лекланше, сопротивление должно быть выбрано соответственно бо́льшим.

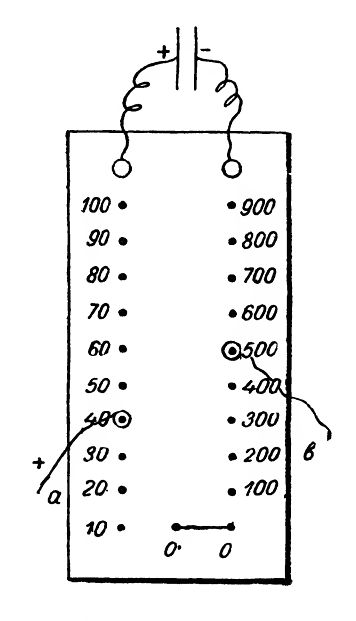


Рис. 400. Компенсация с декадным магазином сопротивлений.

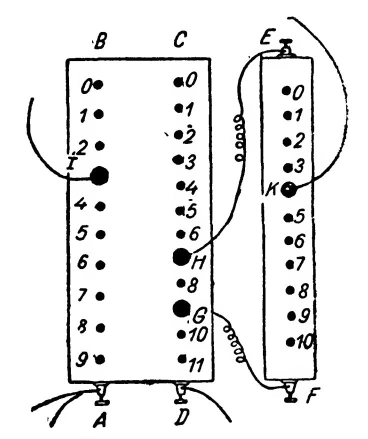


Рис. 401. Компенсация с боковым ответвлением.

В таких случаях удобнее применять декадные магазины сопротивлений общей сложностью в 1000 ом.

На рис. 400 на левой стороне между контактами включено по 10 ом, на правой стороне — по 100 ом. В контактах вовсе не обязательно полное отсутствие сопротивления, потому что через них, при окончательном измерении, не протекает тока; они могут, следовательно, быть изготовляемыми из пружинящих латунных оправ, которые надеваются на конические латунные штифтики. На рис. между *a* и *b* имеется разность потенциалов, равная $\frac{540}{1000}$ от разности потенциалов, которая существует между конечными клеммами. Как видно, разность потенциалов можно менять скачками в $\frac{1}{100}$ долю этой разности потенциалов. Тысячные доли можно так же, как и при взвешивании, прикинуть приблизительно таким путем: 10-омный штепсель насаживают на два соседние контакта, между которыми находится истинное значение, и интерполи-

руют это значение из показаний гальванометра или электрометра (в обе стороны).

Тысячные доли получаются непосредственно при расположении приборов, предложенном Ричардсом (рис. 401). Слева мы имеем 9 × × 100 ом (*AB*), справа — 11 × 10 ом (*CD*). Параллельно к 2 × 10 ом правой стороны включены 10 × 2 ом (*EF*), так что общее сопротивление равно 1000 ом. При перемещении штепселя *K* на один контакт ответвленная разность потенциалов изменяется на $\frac{1}{1000}$ того значения, которое имеется между конечными клеммами *AD*. На рис. 401 включены, следовательно, 0,374 общей разности потенциалов. По тому же принципу могут быть построены установки, которые дают возможность отсчитывать непосредственно десятитысячные доли. Места контактов *G* и *H*, через которые протекает длительный ток, не должны, разумеется, показывать никакого сопротивления; однако у контактов *I* и *K* это не обязательно.

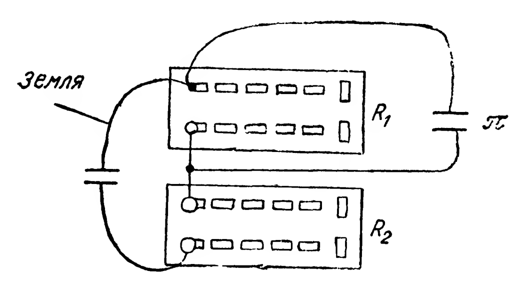


Рис. 402. Включение с постоянным общим сопротивлением.

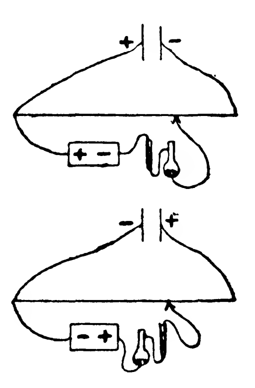


Рис. 403. Включение капиллярного электрометра.

Несколько более сложным способом можно достигнуть тех же результатов, если включить два одинаковых магазина сопротивлений R_1 и R_2 параллельно (рис. 402) и пустить через них ток главной цепи. Если предварительно из R_2 удалить все штепселя, а в R_1 все вставить, то общее падение потенциала будет находиться в R_3, а против π будет включена разность потенциалов, равная нулю. Если теперь из R_2 удалить штепсель и поместить на соответственных местах в R_1, то включенная против π разность потенциалов будет относиться ко всей разности потенциалов, как включенное в R_1 сопротивление к общему сопротивлению. В пределах делений магазина сопротивления каждую долю из R_2 можно переложить в R_1. Здесь мы имеем дело с тем же принципом, что и при натянутой проволоке со скользящим контактом, где требуется, чтобы общее сопротивление цепи было постоянным.

В качестве «нулевого инструмента» для огромного большинства случаев вполне пригодным является капиллярный электрометр. Для того, чтобы при первых ориентировочных поисках правильного положения контакта не испортить капиллярного электрометра (стр. 400), и во избежание поляризации измеряемого элемента,—ключ электрометра следует всегда нажимать только на одно мгновение.

Хотя при правильном положении контакта безразлично, в каком

направлении включен в цепь капиллярный электрометр, однако указанная на рис. 403 схема соединения, при которой отрицательный полюс измеряемого элемента соединен с ртутью в капилляре, представляет значительные преимущества.

Если измеряемая э. д. с. очень мала и к тому же если нет уверенности относительно ее знака, то лучше включить ее в цепь тока вместе с кадмиевым нормальным элементом (рис. 404), а затем вычесть э. д. с. кадмиевого элемента (с правильным знаком). Для контроля можно такие малые э. д. с. соединять один раз против кадмиевого элемента, а другой раз — в том же направлении. Установки тогда расположены симметрично по обе стороны той установки, которая получается в случае одного кадмиевого элемента.

Для того, чтобы нормальный элемент можно было включать попеременно с измеряемым элементом, и чтобы измеряемый элемент можно было бы комбинировать различными способами с нормальным элементом, служат переключатели с ртутными контактами. На рис. 405 S обозначает такой переключатель, состоящий из парафиновой или деревянной дощечки с тремя ртутными чашечками *1*, *2* и *3*; *a*... *f* — амальгамированные иголки или медные дужки (см. стр. 394); *M* — измерительная проволока; *A* — аккумулятор; *K* — капиллярный электрометр с ключом *T* (стр. 411, рис. 358); *N* — нормальный элемент; *X* — измеряемый элемент. Открытые ртутные контакты лучше заменить закрытыми (см. стр. 394, рис. 339—341).

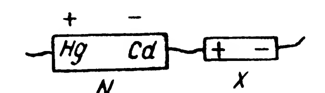


Рис. 404. Измерение разностей при малых напряжениях.

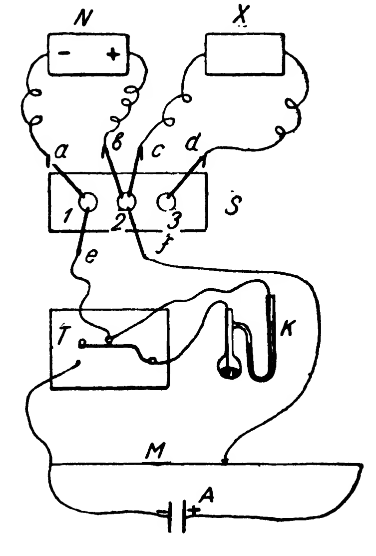


Рис. 405. Схема включений для одиночных и диференциальных измерений.

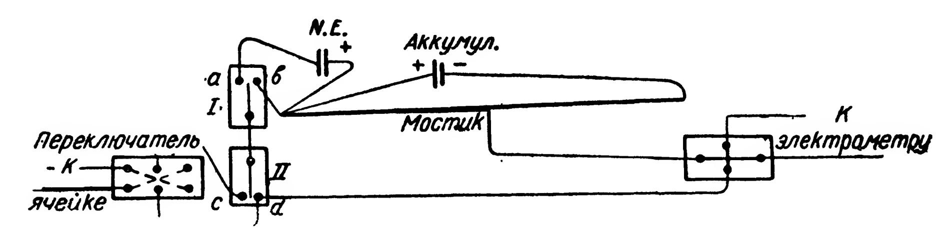


Рис. 406. Схема установки для одиночных и диференциальных измерений с приспособлением для быстрого изменения направления тока.

Вместо ртутных контактов могут служить также обыкновенные рычажные переключатели, если они сделаны аккуратно и дают правильный контакт.

Несколько иная схема соединения, при помощи которой можно быстро достигнуть любого соединения, показана на рис. 406.

При соединении контактным рычажком контакта *a* в *I* (см. рис. 406) оказывается включенным нормальный элемент; если замкнуты *b* и *c*, — включен только измеряемый элемент, при чем направление его тока можно сделать обратным при помощи крестовидного переключателя; соединение *a* и *c* включает элемент последовательно с нормальным элементом. При присоединении *b* к *d* все разомкнуто.

Вообще же подводящие проволоки в ветви электрометра нужно делать очень тонкими для того, чтобы они были легко подвижны. Их сопротивление в большинстве случаев можно не принимать в расчет по сравнению с сопротивлением капиллярного электрометра и сопротивлением измеряемого элемента. Однако, если измеряемый элемент имеет очень большое сопротивление (несколько тысяч ом), капиллярный электрометр делается инертным и, вследствие побочных соединений (обусловленных плохой изоляцией), менее чувствительным. В таких случаях надо заботиться о возможно хорошей изоляции; лучше всего долгое время держать электрометр включенным в цепь, а затем внезапно замкнуть его на себя; получающийся при этом внезапный скачок уровня ртути гораздо заметнее, чем медленное повышение его при включении в цепь.

Чувствительным нулевым инструментом при малом сопротивлении является зеркальный гальванометр. Для того, чтобы не испортить гальванометра и, особенно, чтобы избежать поляризации измеряемого элемента, включают добавочно на время, пока отыскивается нулевое положение, большое сопротивление; его постепенно уменьшают по мере того, как приближаются к правильному положению.

Некоторые элементы и электроды, в зависимости от направления тока, поляризуются различно. Об этом можно судить по тому факту, что установка контакта получается различной в зависимости от того, с какой стороны достигается нулевое положение — слева или справа. Подробности см. ниже.

Общие замечания о разности потенциалов. Разности потенциалов комбинаций, действующих в смысле электродвижущих сил, слагаются аддитивно из отдельных, друг от друга не зависящих разностей потенциалов; их столько, сколько имеется мест соприкосновения различных веществ. Разности потенциалов, которые возникают в точках соприкосновения различных металлов, при постоянной температуре в сумме равны нулю. Между растворами разности потенциалов более значительны, однако, пользуясь различными средствами (см. дальше), их можно значительно уменьшить. Наибольшие разности потенциалов возникают на границе между металлами и электролитами.

Разность потенциалов между металлом и электролитом зависит от тех процессов, которые протекают на электроде при прохождении тока. Эти процессы сводятся, в зависимости от направления тока, к реакциям окисления или восстановления.

Электрод, через который в электролит входит положительный ток (в элементах, дающих ток, — отрицательный полюс), который окис-

ляется сам или у которого происходит процесс окисления, называется анодом, другой — катодом.

Каждый процесс, вызванный током, и каждый дающий ток процесс у электрода может быть выражен уравнением следующего вида: [1]

$$\overbrace{nA + mB + \ldots}^{\text{I}} + \nu \times (+F) \rightleftarrows \overbrace{pD + qE + \ldots}^{\text{II}}$$

Здесь n, m... обозначают молярные коэффициенты веществ A, B..., которые, поглощая $\nu \cdot 96{,}50 \cdot 10^3$ кулонов положительного электричества (или отдавая то же количество отрицательного электричества), переходят в вещества D, E... с молярными коэффициентами p, q.... Обратно, система II, поглощая то же количество отрицательного (или отдавая — положительного), переходит в систему I. Система I представляет собой более низкую степень окисления и более высокую степень восстановления по сравнению с системой II. Верхняя стрелка отвечает следовательно катодному процессу, нижняя — анодному. [2]

Величину э. д. с. определяют концентрации тех веществ, количество которых при прохождении тока увеличивается или уменьшается. Поэтому определенные электродвижущие силы получаются только в тех случаях, когда концентрации этих веществ тоже совершенно точно определены.

Зависимость э. д. с. от концентрации [3] выражается следующей формулой:

$$\pi_{\text{электрода}} - \pi_{\text{электролита}} = \pi_0 + \frac{0{,}0001985 \cdot T}{\nu F} \log \frac{C_A{}^n \cdot C_B{}^m \ldots}{C_D{}^p \cdot C_E{}^q \ldots} \text{ вольт},$$

где $\pi_{\text{электрода}}$ — потенциал электрода, $\pi_{\text{электролита}}$ — потенциал электролита; π_0 дает значение (с правильным знаком) разности потенциалов $\pi_{\text{электрода}} - \pi_{\text{электролита}}$ для того случая, где все вещества, принимающие участие в процессах, происходящих у электрода, присутствуют в концентрации I; далее T обозначает абсолютную температуру, C_A, C_B... — концентрации веществ A, B...

Короче эта формула может быть написана в следующем виде:

$$\pi_{\text{электрода}} - \pi_{\text{электролита}} =$$

$$= \pi_0 + \frac{0{,}0001985 \cdot T}{\nu F} \left[\sum \alpha \log C_{\text{в. ст. ок.}} - \sum \beta \log C_{\text{н. ст. ок.}} \right] \text{ вольт},$$

где α — молекулярные коэффициенты веществ в высшей степени окисления, концентрации которых выражены $C_{\text{в. ст. ок.}}$; β и $C_{\text{н. ст. ок.}}$ — означают соответственно те же величины для низших степеней окисления. [4]

---

[1] Под F здесь подразумевается количество электричества, равное $96{,}50 \cdot 10^3$ кулона (ср. стр. 384).

[2] Примеры ср. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 1043 (1901).

[3] Под этим следует понимать не общую концентрацию электролита, но, согласно «классической» теории электролитов, произведение общей концентрации на степень диссоциации, т. е. концентрацию иона; согласно же современному учению — «активность», т. е. произведение общей концентрации на «коэффициент активности». Это нужно иметь в виду и при всех последующих формулах, которые написаны здесь согласно «классической» теории.

[4] Подробности см. у Haber, l. c.

Нужно заметить себе следующее правило, имеющее качественное значение: электрод становится более восстановляющим (менее благородным, больше приближается к цинку), если высшая степень окисления становится более разведенной, а низшая — более концентрированной; он становится более окисляющим (более благородным), если высшая степень окисления делается концентрированнее, а низшая — разбавленнее.

Вследствие наличия логарифмической зависимости, концентрация имеет только незначительное влияние на э. д. с. Так, например, раствор иона цинка может быть приготовлен не с большей точностью, чем до 8%, если э. д. с. у цинкового электрода, который погружен в этот раствор, должна быть определена с точностью до 1 милливольта.

Наоборот, установление концентрации ионов при помощи электродвижущих сил требует очень точных определений и измерений в данной электрической комбинации.

На величину э. д. с. влияют концентрации только тех веществ, которые обратимо образуются или разрушаются током. Часто первично образовавшиеся вещества не могут обратимо превращаться в другие; концентрация этих последних имеет тогда лишь незначительное влияние на э. д. с. Примером могут служить сульфаты, которые образуются при электролитическом окислении сульфатов, затем соли хрома, образующиеся при восстановлении хроматов; они не оказывают заметного влияния на э. д. с. В соответствии с этим многие электроды показывают различные э. д. с. в зависимости от направления тока. Очень большое значение при этом имеет плотность тока: чем она меньше, тем более сходны оба противоположные процесса, тем «обратимее» электрод. Для правильного определения э. д. с. всегда необходимо, чтобы электродный процесс при плотностях тока, примененных для измерения, был обратим. По отношению к степени обратимости различные электроды показывают очень большие различия.

Следующее очень важное при измерениях свойство электродов — это их поляризуемость, т. е. изменение э. д. с., вызываемое током вследствие изменения в непосредственной близости от электродов концентрации веществ, влияющих на э. д. с. Поляризуемость тем меньше, чем больше концентрация этих веществ, чем меньше плотность тока, чем лучше перемешивание и чем больше так называемая электролитическая скорость реакции.

Можно ли при примененных для измерения токах считать электрод обратимым и неполяризуемым, видно между прочим из того обстоятельства, что при измерении э. д. с. по методу компенсации нулевое положение контакта не зависит от того, с какой стороны оно достигается — слева или справа.

Поляризуемость и обратимость играют роль также и при нулевом методе, где элемент измеряется «при отсутствии тока», потому что здесь помимо неустранимых шунтовых соединений, нулевое положение в сущности никогда не может быть совершенным, да и нахождению его предшествуют пробные установки, при чем через измеряемый элемент проходит ток.

Если у электрода присутствуют несколько окисляющих или восстанавливающих веществ, которые не находятся между собой в равновесии, когда эти вещества могут реагировать или между собой или с веществом электрода,[1] то э. д. с. обусловливается численно преобладающим электродным процессом. Который из возможных процессов преобладает, зависит от скоростей реакций, следовательно, от концентраций, от условий перемешивания, от температуры, от скоростей разряжения, от вещества электрода, от характера поверхности электрода и от плотности тока.[2] Так, например, амальгамированный цинковый электрод ведет себя в хромовой кислоте в отношении электродвижущей силы так же, как цинк, в то время как хромовый электрод в хромовой кислоте ведет себя как благородный металл, несмотря на то, что в обоих случаях равновесия не существует. Медь в растворе хлорной меди ведет себя так же, как если бы она была погружена в раствор хлористой меди; смесь иода и фосфористой кислоты (которые реагируют между собой) ведет себя по отношению к платине, в смысле электродвижущей силы, как иод.

В такого рода случаях э. д. с. изменяется во времени, и от случая к случаю надо решать, какое именно значение ее отвечает процессу, подлежащему измерению (ср. также стр. 447).

Все эти соображения надо принимать во внимание при каждом измерении э. д. с., если из результатов измерения должны быть сделаны дальнейшие выводы.

Металлические электроды.[3] Лучше всего дефинированы электродвижущие силы, которые соответствуют реакции: металл $+ \nu F \rightleftarrows$ металлический ион. Материал, из которого сделан электрод, принимает в этом случае участие в реакции, и потому следует позаботиться о том, чтобы он имел совершенно определенную поверхность. Вообще говоря, электролитически осажденные металлы дают совпадающие результаты, но все же их поведение в смысле электродвижущей силы часто в известной мере зависит от того, каким путем получен осадок. Чрезмерно большая плотность тока при осаждении особенно легко может вызвать отклонения и послужить причиной ошибок; затем часто не безразлично, осажден ли металл на платине или на том же самом металле. С увеличением поверхности уменьшается поляризуемость, и увеличивается постоянство электродов. Поэтому по Ричардсу и Льюису[4] выгодно покрывать металлический электрод (или же платиновый) порошком того же металла.

Металлы, которые являются менее благородными, чем ртуть, выгоднее всего применять в виде амальгам. Насыщенный раствор металла в ртути показывает такую же э. д. с., как и чистый металл; в этом случае можно получить определенную э. д. с. уже при помощи

---

[1] Если, однако, вещества у электрода находятся в химическом равновесии, то различные окисляющие и восстанавливающие вещества находятся в равновесии также и в смысле их электродвижущих сил.

[2] Подробнее см. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 289 (1907); Luther и Brislee, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 601 (1905); а также у цитированных в этих работах авторов.

[3] Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 207 (1894).

[4] Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 8 (1899).

простого амальгамирования металла. Разбавленные амальгамы по значению своих электродвижущих сил также приближаются к чистым металлам. Однако, их поведение в этом отношении зависит от концентрации амальгамы. [1] Амальгамы можно приготовлять или непосредственным растворением металла в ртути, или — и это во многих случаях удобнее — электролизом, пропуская ток через раствор, который содержит соль соответствующего металла; при этом катодом служит ртуть, а анодом — платиновая проволока (ср. стр. 459) (Берцелиус). Измеряя силу и продолжительность тока, можно вычислить по закону Фарадея количество выделившегося металла.

Относительно электродов из неамальгамируемых металлов (особенно железа) ср. Ричардс и Бер. [2]

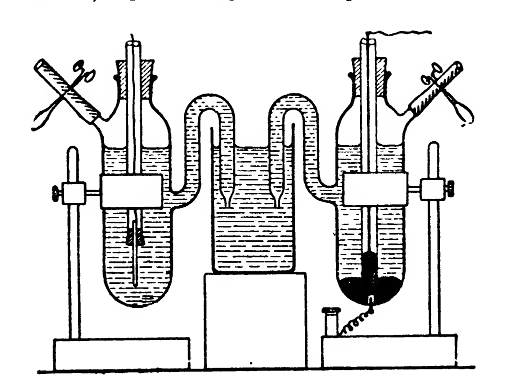


Рис. 407. Цепь из двух «полуэлементов» с промежуточным раствором.

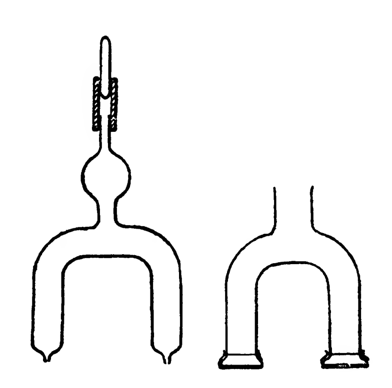


Рис. 408. Соединительные сифонные трубки.

В качестве электролита при металлических электродах служит раствор, который содержит ион металла в определенной концентрации, потому что, согласно стр. 454, э. д. с. можно определить только при этом условии: такие полуэлементы» соединяют попарно при помощи соответствующего электролита — в большинстве случаев концентрированного раствора хлористого калия (см. ниже) — и получают элемент, э. д. с. которого может быть измерена. Рис. 407 изображает конструкцию элемента, составленного из двух «полуэлементов». Изображенная на рисунке форма сосуда является наиболее удобной, так как при ней устраняется необходимость в перекачивании жидкости, которая обычно возникает при открытых сосудах, и кроме того, после того как жидкость удалена из согнутой трубки, можно открывать сосуды без всякого риска. [3] Чтобы еще надежнее предупредить загрязнения, попадающие из промежуточного сосуда, можно к сифону приделать стеклянный кран (ср. ниже объяснительный текст к рис. 408). Если растворы обладают

[1] Литературу см. в Abh. d. Deutsch. Bunsengesellschaft, вып. 5, 6 и 10.
[2] Richards и Behr, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 301 (1907).
[3] Относительно элементов с расплавленными электролитами ср. Р. Лоренц, Электролиз расплавленных солей, том III; Goodwin и Wentworth, Phys. Rev. 24, 77 (1907); R. Kremann и Müller, Hdb. d. allg. Ch. т. VIII (929/30).

большим сопротивлением, сифонные трубки следует делать достаточно широкими; ширина трубки может доходить даже до 10 мм.

Относительно приспособления для ополаскивания сифонной трубки ср. Уильсмор и Даннэель. [1] Наполнение изогнутой трубки производится вдуванием раствора в боковую трубку, снабженную каучуком с зажимом. Левый полуэлемент рис. 407 имеет металлический электрод, который состоит из проволоки, вмазанной в стеклянную трубку: дело в том, что соприкосновение металла, жидкости и атмосферы может оказать вредное влияние. В некоторых случаях сам материал замазки мешает определению. Поэтому лучше металл прикрепить к платиновой проволоке, проведенной через стекло, и затем покрыть его электролитически. Правый полуэлемент содержит ртуть или амальгаму; подводящая проводка представляет собой либо вплавленную в дно сосуда платиновую проволоку (ср. стр. 132), или платиновую проволоку, которая вплавлена в стеклянную наполненную ртутью трубку (рис. показывает обе формы).

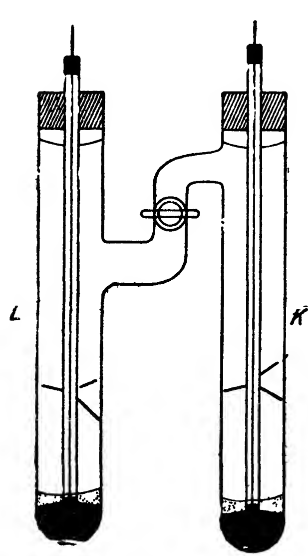


Рис. 409. Сосуд, допускающий непосредственное соприкосновение двух растворов.

При пользовании открытыми сосудами для электродов очень употребительны для соединения (обезжиренные) хлопчатобумажные или асбестовые фитили, [2] применяемые различными способами. Для соединения посредством электролитов могут служить также сифонные трубки, показанной на рис. 408 формы. Чтобы избежать сифонного действия, следует соединительные трубки, или по крайней мере их концы, наполнить студнем из агар-агара или желатины, содержащими электролит; можно также концы трубки закрыть влажной пергаментной бумагой или пористой фарфоровой пластинкой, примазав их замазкой.

Оба сосуда для электродов могут быть соединены также посредством трубки, снабженной краном. Если кран не смазан жиром, он может в продолжение измерения быть закрытым, потому что капиллярный слой жидкости в большинстве случаев устанавливает вполне удовлетворительный контакт. Впрочем в таких случаях сопротивление часто так велико, что электрометр теряет в чувствительности. Поэтому лучше — при открытом кране — пользоваться схемой, показанной на рис. 414 (стр. 463), в которой мы имеем герметическое соединение с полным устранением вытекания. [3] Если оба раствора должны соприкасаться друг с другом непосредственно, т. е. если в промежуточном сосуде не

[1] Wilsmore и Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 685 (1904).

[2] Относительно способа введения фитилей в изогнутые стеклянные трубки см. Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 59 (1892).

[3] Для измерений элементов с очень большим сопротивлением Beans и Oakes [Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2116 (1920)] выработали, повидимому, очень пригодный метод, при котором конденсатор заряжается элементом и затем разряжается через баллистический гальванометр (ср. стр. 408).

применяется третий «промежуточный раствор», то следует пользоваться сосудами, изображенными на рис. 409, наполняя более тяжелым раствором левый сосуд, до просвета крана включительно. Сверху герметической закупорки делать не следует. Если сосуд должен находиться в термостате, то его снабжают специальным краном (рис. 183-а).

Электроды из окисляющихся металлов. Особой осторожности в обращении требуют окисляющиеся металлы в разбавленных растворах солей. Амальгамированный цинк, например, окисляется на воздухе; если его внести в разбавленный раствор цинковой соли, то окись растворяется, и концентрация ионов цинка вокруг электрода становится выше, чем внутри раствора; только по мере того, как концентрированный раствор диффундирует от электрода в сторону раствора, э. д. с. приближается к своему окончательному значению. Одновременно происходит и окисление растворенным кислородом. [1] Чтобы получить наиболее точное значение э. д. с., с хорошо амальгамированной цинковой палочки нужно непосредственно перед погружением в электролит сильным соскабливанием удалить слой окисла. Далее необходимо, чтобы электролит по возможности не содержал воздуха и чтобы место соприкосновения цинковой палочки с поверхностью электролита было защищено. Несмотря на это, определение э. д. с. все же довольно ненадежно — до нескольких милливольт.

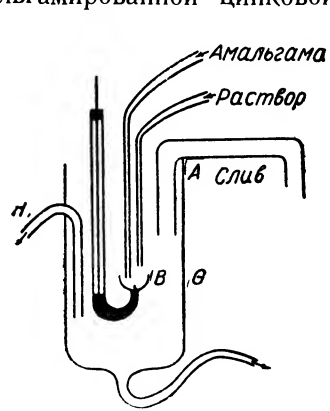


Рис. 410. Амальгамный электрод.

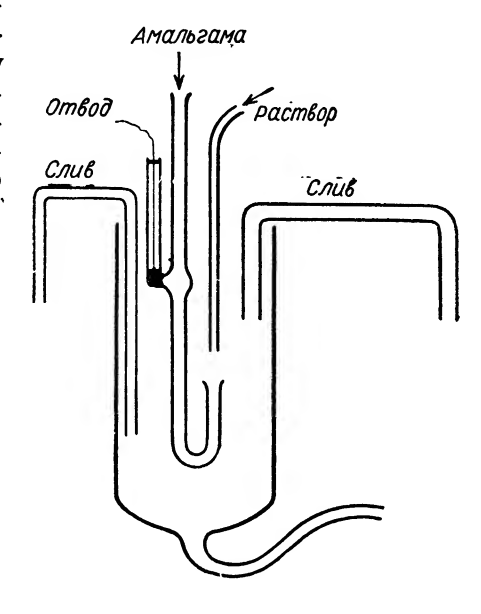


Рис. 411. Электрод с впуском свежей амальгамы по каплям.

Для измерения, которые требуют особо тщательной изоляции от кислорода, очень удачное устройство дали Ричардс и Форбс. [2]

---

[1] При точных измерениях нужно через раствор продолжительное время пропускать ток чистого водорода; ср. Richards и Dunham, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 678 (1922); Moore, там же **43**, 81 (1921).

[2] Richards и Forbes, Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 683 (1907). [См. также обзор литературы по цинковым электродам: П. С. Васильев и Н. М. Де Шалыт, Журн. Физ. Хим. **4**, 602 (1933)]. *Ред.*

Еще большие трудности представляет сохранение постоянными электродов из амальгам щелочных металлов. Устройство, показанное на рис. 410 и 411, доказало свою пригодность в Лейпцигской лаборатории. Существенным здесь является то, что на месте соприкосновения амальгамы и электролита эти последние часто сменяются и раствор оказывается свободным от кислорода. Свежая амальгама впускается из запасного сосуда по каплям, затем производится измерение, и амальгама сменяется; одновременно образующийся щелочный раствор (который может послужить причиной изменения разностей потенциалов) беспрерывно вымывается путем пропускания раствора электролита. Надо обращать внимание на чистоту поверхности электродов, потому что образование водорода незначительно только на совершенно чистых поверхностях. При работе с труднее разлагающимися амальгамами (таллий, барий) достаточно более простое устройство[1] прибора, как показано на рис. 412. Другие формы даны в работах, цитированных ниже 1. Особенно затруднительна работа с амальгамой кальция.

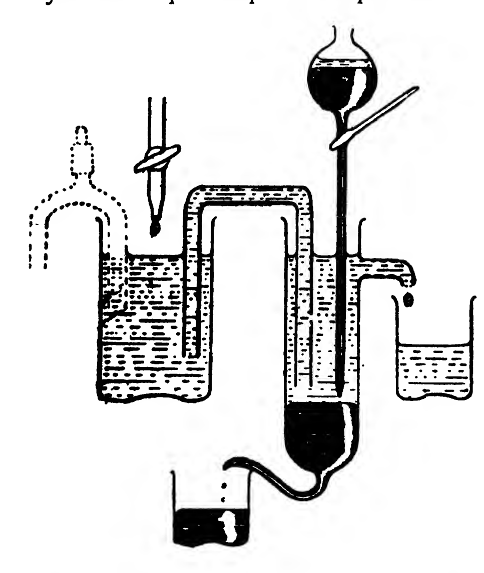


Рис. 412. Простой амальгамный электрод.

Для последней оказалось, что величина поверхности амальгамы может иметь значение.[2] Другие, не упомянутые здесь установки работают с медленно, но непрерывно протекающей амальгамой, образуя при этом небольшую поверхность.[3] Затруднения можно значительно уменьшить, если два одинаковых электрода соединить по дифференциальной схеме с двумя другими, измеряя таким образом двойную цепь, отвечающую схеме:

$$\overset{-}{Hg}\,|\,HgCl,\ KCl\,|\,K_xHg\,|\,KCl,\ HgCl\,|\,\overset{+}{Hg}$$
$$c_1 = 1{,}0 \qquad\qquad c_2 = 0{,}1$$

В данном случае получают, конечно, не отдельные напряжения между амальгамным и каломельным электродами, а их разность, которая

[1] Ср. цитату на стр. 457, прим. 1; относительно приготовления амальгамы электролитическим путем в аппарате Нернста см. Drucker и Riethof, Z. physikal. Chem. III, 1 (1924); см. далее Th. W. Richards и Conant, J. Am. Chem. Soc. **44**, 601 (1922).

[2] Drucker и Luft, Z. physikal. Chem. **121**, 307 (1926). См. также Lucasse, J. Am. Chem. Soc. **47**, 743 (1925); Fosbinder, там же **51**, 1345 (1929).

[3] Ср. например. Mc Innes и Beattie, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1117 (1920); Åkerlöf, там же 48, 1160 (1926); Knobel, там же **45**, 70 (1923). Подробная сводка литературы в Abh. d. Dtsch. Bunsengesellschaft, вып. 10 (1929).

подчиняется формуле Nernst'a:

$$\varepsilon = 2 \cdot \frac{0{,}0568}{n} \frac{T}{291} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

где n означает валентность, а c_1 и c_2 — концентрации ионов. [1]

Электроды второго рода. Если металл погружен в насыщенный раствор (труднорастворимой) соли, который кроме того содержит еще соль с тем же анионом, что и вещество в осадке, то э. д. с. этого электрода второго рода зависит только от концентрации аниона, потому что концентрации остальных веществ остаются постоянными. [2]

К приготовлению такого рода электродов относятся те же предписания, что и для приготовления каломельного нормального электрода (см. ниже).

Электроды третьего рода. Они образуются при одновременном применении двух трудно растворимых солей. Примером электрода третьего рода может служить комбинация: цинк, щавелевокислый цинк, щавелевокислый кальций, хлористый кальций. Теоретически [3] хлористый кальций должен влиять на растворимость щавелевокислого кальция; устанавливающаяся в результате концентрация иона щавелевой кислоты в свою очередь определяет растворимость щавелевокислого цинка. Тогда измеренная разность потенциалов цинк—ионцинка позволила бы определить концентрацию ионов кальция, и образовалась бы пара, заменяющая электрод кальций—ион кальция. Практически, однако до сих пор не удалось подобрать такую комбинацию, которая удовлетворяла бы всем требованиям в смысле подбора растворимостей и в отношении воспроизводимости вообще. [4]

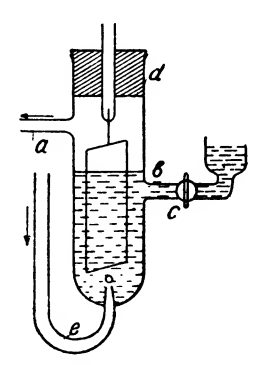


Рис. 413. Простой газовый электрод.

Индиферентные электроды. Окисляющие и восстанавливающие газы (H_2, O_2, CO, Cl_2, O_3) часто обусловливают электродвижущие силы, если индиферентный (в большинстве случаев платиновый) электрод погружен частью в электролит, насыщенный соответственным газом, а частью—в самый газ. Для этого могут служить изображенные на рис. 413 сосуды. Газ впускается снизу через *e* и выходит сверху через *a*. Соединение производится через штуцер *b*, как описано выше (стр. 457); кран *c* после наполнения остается закрытым. Если газ не должен соприкасаться с каучуком, то у *d* надо сделать стеклянный шлиф или использовать одно из данных на стр. 226 средств. Относительно длительного пропускания малого количества газа при помощи капельного насоса ср. Мумм. [5]

---

[1] Об амальгамных электродах см. также З. Берестнева и В. Каргин, Ж. Ф. Х. 5; 724 (1934).

[2] Ср. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889); Goodwin, там же 13, 577 (1894); Bugarszky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 145 (1897).

[3] Luther, Z. physikal. Ch. 27, 364 (1899); Luther и Pokorny, Z. anorg. Ch. 57, 290 (1908).

[4] О теории и воспроизводимости электродов третьего рода см. M. Le Blanc и O. Harnapp, Z. Elektroch. 36, 116 (1930).

[5] Mumm, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 495 (1907); Cottrell, там же 42, 385 (1903).

Большое значение имеет насыщение поверхности электрода газом. Скорее всего это насыщение достигается в том случае, если можно получить газ электролитически на соответственном электроде; однако здесь кроется опасность «пересыщения», которое столь же медленно исчезает, как устанавливается равновесие при насыщении. Для того, чтобы электроды оставались постоянными, очень выгодным является увеличение поверхности этих последних путем покрывания их электролитически осажденной палладиевой или платиновой чернью (см. ниже в гл. «Электропроводность»). В большинстве случаев (если осадок тонкий) это ускоряет также и установление равновесия. Целесообразно золотые электроды или электроды, позолоченные электролитически в растворе золотоцианистого калия, покрывать платиновой или палладиевой чернью, потому что таким путем устраняется диффузия газов, внутрь электродов. Этот процесс, медленно совершающийся при платиновых электродах, представляет собой, однако, некоторые выгоды в том отношении, что дает возможность скопляться в электроде некоторому запасу газа, который уменьшает поляризуемость. Разумеется, это вызывает задержку при установке системы.[1] Согласно Эндрьюсу, [2] палладиевая чернь требует частого обновления вследствие того, что она превращается в кристаллическую форму. Очень существенным является также чистота поверхностей электродов, которая достигается при платиновых электродах посредством обработки их горячим раствором двухромовокислого калия в концентрированной серной кислоте. Для того, чтобы освободить электроды от последних остатков поглощенных газов (H_2, O_2, Cl_2), их оставляют на некоторое время в подкисленной смеси растворов солей окиси и закиси железа; иногда бывает полезно оставлять их в пространстве, занятом газом, погружая их в жидкость только незадолго перед измерением или обрабатывая их более или менее продолжительно в токе газа. Все эти меры предосторожности относятся главным образом к таким газам, как кислород и окись углерода, особенно в случаях, если требуется точность до нескольких милливольт. С водородом равновесие системы устанавливается гораздо быстрее, и определенные значения получаются легко с точностью до долей милливольта. Быструю и точную установку дает хлор на гладких платиновых электродах. [3]

Значительно лучшие установки получаются с водородом на золотых электродах, которые предварительно покрываются блестящим налетом иридия[4] в кислом 3% растворе хлористого иридия при действии тока в 0,002 амп./см^2. Электроды из иридия устанавливаются за несколько минут совершенно надежно с точностью до 0,0001

---

[1] По Biilmann и Klit [Z. physikal. Ch. **130**, 566 (1927)] очень точная установка может быть достигнута с помощью гладких (блестящих) электродов, если в раствор прибавить немного коллоидного палладия.

[2] Andrews, Journ. Biol. Chem. **59**, 475 (1924).

[3] Ср. напр. Lewis и Rupert, Journ. Am. chem. Soc. **32**, 299 (1911); Gerke, там же **44**, 1684 (1922). — Относительно брома ср. Lewis и Storch, там же **39**, 2544 (1917). О кислороде см. Geard и Rideal, Trans. Farad. Soc. **19**, 746 (1924).

[4] Ср. Lewis, Brighton и Sebastian, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 2249 (1917); далее Drucker и Riethof, Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 1 (1924); Linhart, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 2601 (1917). Достаточно слоя толщиною в 0,001 мм.

вольта, особенно если они подолгу омываются током водорода. Последнее легко достигается в установке, показанной на рис. 414, в которой слева имеется газовый электрод, справа — любой другой. Обе части пришлифованы к промежуточному сосуду (на рисунке *U*-образному) или герметически соединены другим каким-либо способом; в таком случае можно газ пропускать при открытых кранах. Аналогичную установку для двух газовых электродов показывает рис. 415. Пришлифованная соединительная часть внизу плотно закрыта пергаментом; при таком соединении можно длительно пропускать газ через оба сосуда.

Для очень малых количеств жидкости (примерно 0,1 см³) пригодна ма-

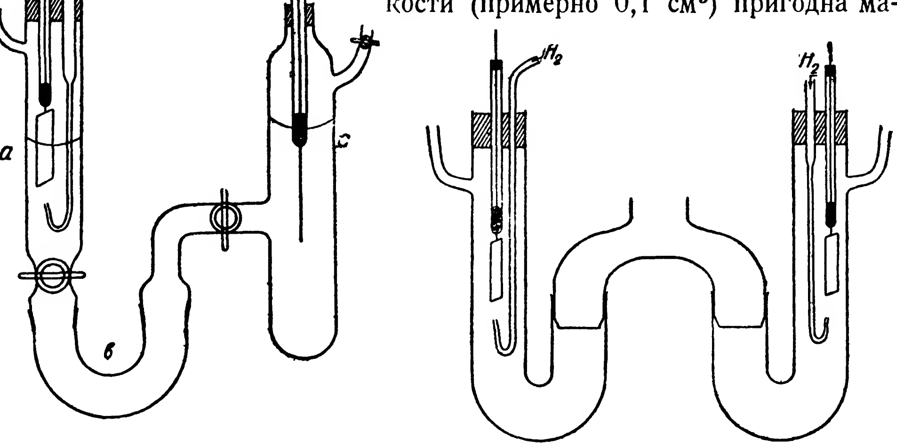


Рис. 414. Электрод с током газа при открытых кранах.

Рис. 415. Элемент с двумя электродами для пропускания тока газа.

ленькая трубочка, изображенная на рис. 416, длиной приблизительно 15 мм и шириной в 3 мм. В эту трубочку — при помощи шлифа или другого герметически закрывающегося приспособления — вставляют электроды, имеющие форму палочек (диаметром 15 мм), которые состоят или из массивного металла, или из стекла, покрытого металлическим слоем (ср. ниже, а также стр. 141). Обе части соединяют и через боковую трубку пропускают газ, при чем острие внизу погружают в маленький стаканчик, наполненный испытуемой жидкостью; затем прекращают ток газа, легким нажимом на соединительную трубку насасывают раствор примерно до $^2/_3$ высоты; после этого можно измерять потенциал по отношению к вспомогательному электроду. Повторение измерения требует очень незначительного времени. [1]

[1] C. Drucker, Abderhalden's Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, ч. III, A, вып. 3, 77, 19. Эта схема была в дальнейшем использована C. V. Taylor и D. M. Whitaker [Protoplasma, т. I. (1928)] для введения в живые клетки. О других формах см. Clark, Determination of Hydrogen Ions (русск. перев. в Гл. ред. теор. хим. ОНТИ — в печати); Л. Михаэлис, Практикум физической химии (Лен. Отд. ГХТИ, 1932); Е. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов в жидкостях, 2-е изд. (русск. пер. Лен. Отд. ГХТИ, 1932). Далее см. также G. Leh-

Большие преимущества представляет применение электродов, приготовленных из стекла и покрытых платиной или иридием горячим способом. Жидкость для покрытия стекла платиной имеется в продаже (ср. стр. 140). Раствор иридия получают, согласно Вестгаферу, [1] следующим образом: смачивают 0,3 г хлорида, растворяют его в 1 см³ концентрированного раствора борной кислоты в абсолютном спирте и смешивают с 1 см³ венецианского скипидара и 2 см³ лавандового масла. Во всем остальном надо придерживаться указаний Вестгафера.

При накаливании стекла, на которое нанесена эта жидкость, образуется металлический слой. Обыкновенное стекло мало пригодно для этой цели: металлический слой с него легко смывается, когда на него попадает влага. На иенском стекле 16 III слой удерживается очень прочно. Иенское посудное стекло тоже вполне пригодно для этой цели. Стекло смазывается жидкостью и осторожно высушивается. При этом не следует допускать образования **п у з ы р ь к о в**.

Обжиг лучше всего производить в пламени спиртовой горелки такой величины, чтобы весь электрод был им охвачен. Проводящее соединение получается таким образом, что тонкую платиновую проволоку проводят изнутри и приплавляют снаружи. Готовый электрод выглядит примерно так, как изображено на рис. 417, где пунктирная линия обозначает внешнюю часть проволоки. Внутренняя часть приводится в контакт с отводящей проволокой при помощи капли ртути.

Рис. 416. Газовый микроэлемент.

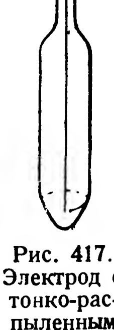


Рис. 417. Электрод с тонко-распыленным слоем металла.

Обожженные электроды покрывать иридиевой чернью не легко, особенно если они очень велики. Лучшие результаты были получены применением жидкости следующего рецепта: 0,3 г иридийгексахлорида натрия, 0,15 г уксуснокислого бария и одна капля концентрированной соляной кислоты в 10 см³ воды. Однако лучше всего при пользовании иридием употреблять гладкий металл. Очень прочные металлические покрытия получаются катодным распылением (см. гл. VI, стр. 140).

Д и ф ф у з и о н н ы е   г а з о в ы е   э л е к т р о д ы. Пропускание в раствор водорода недопустимо, если последний может вытеснить оттуда важные для равновесия электролита вещества (например CO_2 из карбоната), или если может появиться пена, как при белковых веществах и тканевых жидкостях живого организма. В таких случаях нужно поступать иначе, при чем можно использовать для этого два явления.

---

m a n n, Bioch. Z. **139**, 213 (1923); Т. В л а д и м и р о в и М. Г а л в я л о, там же **160**, 101 (1925); B o d i n e и F i n k, реферат в Chem. Ztrbl. **1925**, **II**, **1615**; R. S c h a e f f e r, Biochem. Z. **167**, 433 (1926); Ch. J. M a r t i n и E. H. L e p p e r, Biochem. J. (London) **20**, 37 (1926).

[1] W e s t h a v e r, Zeitschr. phys. Chem. **51**, 90 (1905).

Первое заключается в том, что газообразный (например, электролитически выделяющийся) водород достаточно быстро диффундирует сквозь палладиевую жесть и поддерживает на противоположной стороне Pd-листа, хотя и меняющееся с количеством газа, но, при прочих равных условиях, постоянное давление растворения водорода. Итак, если плотно закрыть стеклянный сосуд куском тонкой палладиевой жести (слегка покрытой с обеих сторон губчатым палладием), наполнить сосуд соответствующей жидкостью и подвергнуть катодной поляризации при помощи платинового анода, то наружной стороной листа можно пользоваться, как вполне определенным водородным (диффузионным) электродом. Основанный на этом принципе прибор для небольшого количества жидкости[1] изображен на рис. 418.

Трубку *R* наполняют (без пузырьков воздуха) до приклеенной палладиевой пластинки *P* (толщиной от 0,02 до 0,04 мм) буферным раствором, и при помощи платинового анода *A* включают поляризующий ток, силу которого регулируют при помощи

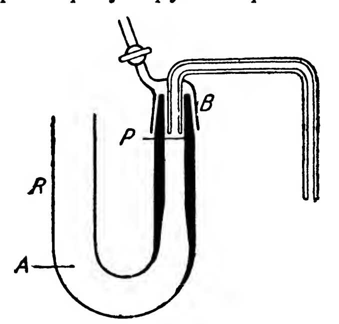


Рис. 418. Диффузионный электрод.

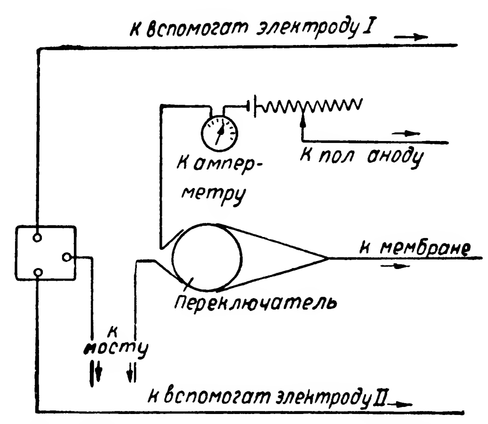


Рис. 419. Схема включения диффузионного электрода.

подходящего реостата так, чтобы потенциал катода был достаточен для выделения H_2. Пузырьки газа выделяться не должны.

В *R* погружают сифон постоянного вспомогательного электрода *I* (например, каломельного), так что можно постоянно измерять разность потенциалов π_a между *I* и *P*. Маленькую воронку *B* наполняют при помощи сифона исследуемой жидкостью и отводную трубку соединяют с другим вспомогательным электродом *II*, который для простоты подобен электроду *I*. Разность потенциалов π между *II* и *P* (внутри) также измеряют (в обычной установке — помощью капиллярного электрометра). Маленький вращающийся коммутатор позволяет производить измерения в любое время, включая попеременно поляризационную и измеряемую цепь. Если он вращается достаточно быстро (не менее 10 оборотов в секунду), то можно производить измерения с достаточной степенью точности.

Примерная схема включения изображена на рис. 419. Потенциал устанавливается в течение некоторого времени, но потом остается

[1] Drucker, Z. Elekrochem. **33**, 504 (1927); F. Lang, Diss. Leipzig (1927). — Там же цитаты о других установках Wilke, Trenel, Knobel, Schmidt, Thiel и др.

постоянным. Неизвестные растворы измеряют, не выключая ток поляризации и коммутатора, попеременно с известными, так что получается сразу разность обоих, которая и служит для расчета.

Измерения воспроизводятся с точностью до 1—2 милливольта.

Вторая установка базируется на том факте, что тонкие стеклянные мембраны являются достаточно хорошими проводниками. [1] С такой стеклянной диафрагмой работа производится следующим образом. [2]

Конец стеклянной трубки раздувают в шарик с тонкой (хотя бы в одном месте) стенкой, наполняют ее концентрированной соляной кислотой (не прикасаться снаружи!) и погружают в нее платиновую проволоку, или ее запаивают, предварительно припаяв сбоку каломельный электрод [3] (рис. 420). Трубку, хорошо изолировав ее, погружают в сосуд с испытуемой жидкостью, в которую погружен также второй электрод *C*. В цепь включается квадрантный электрометр (о квадрантном соединении см. гл. XIV, стр. 408); измерение производят, компенсируя отклонение бисквита другим известным потенциалом *E*.[4] Если хотят удостовериться в том, что стеклянный электрод работает правильно, то в жидкость погружают еще и водородный электрод.

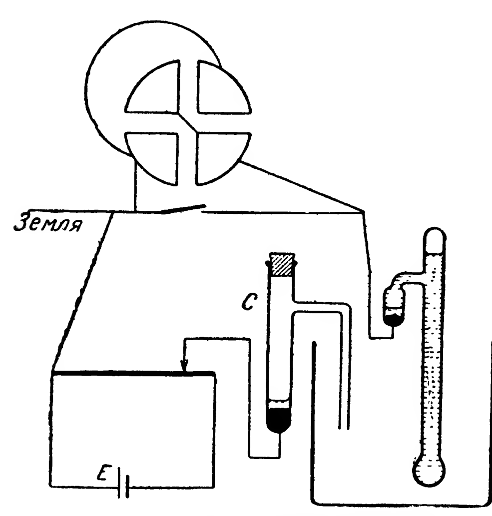


Рис. 420. Стеклянный электрод.

Стеклянная диафрагма иногда дает неточные результаты; по данным Hughes, получаются результаты с точностью до одного милливольта, но наблюдались также погрешности и до 0,01 вольта. Лучше всего

---

[1] См. Haber и Klemensiewicz, Z. physikal. Ch. **67**, 385 (1909).

[2] W. C. Hughes, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2860 (1922); E. v. Steiger, Z. Elektrochem. **30**, 259 (1924). См. также H. Freundlich и P. Rona, Ber. Berl. Akad. 392 (1920); K. Horovitz, Z. Physik **15**, 369 (1923); Kerridge, реф. Chem. Ztrblt. II, 2739, (1926); K. Wolf, Collegium 370 (1927). H. M. Partridge, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1 (1929); Quittner, Ann. Physik (4) **85**, 145 (1928); Selenyi, там же **84**, 111 (1928); **85**, 643 (1928); Horowitz, Z. Physik **15**, 368 (1923); Schiller, Ber. Wien. Akad. **136**, 151 (1927); Bovie и Hughes, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1904 (1923); v. Ranke и Müller, Beitr. z. Physiol. **2**, 229 (1924); Gilbert и Lowry, J. Chem. Soc. London **1928**, 1997; Hill, Journ. Gen. Physiol. **12**, 813 (1929); Mc. Innes и Dole, там же **12**, 805 (1929); А. Рабинович и В. Каргин, Журн. Физ. Хим. 1, 65 (1930); Б. П. Никольский и К. Евстропьев, Журн. Физ. Хим. **1**, 729 (1930).

[3] О свойствах различных сортов стекла для такого рода трубок — см. Horowitz (предыдущее прим.).

[4] K. H. Goode, J. Am. Chem. Soc. **44**, 25 (1922); **47**, 2483 (1925) и H. M. Partridge, там же **51**, 1 (1929) заменили квадрантный электрометр усилительной установкой (электронными лампами) с миллиамперметром.

до и после неизвестной жидкости произвести измерение с известной жидкостью. Сопротивление электрода лежит в пределах между 10^8 и 10^6 ом.

Электроды из других веществ. Электродвижущие силы других растворенных окисляющих и восстанавливающих веществ тоже измеряются при помощи индиферентных электродов. Эти электроды могут состоять из металла тем менее благородного, чем более сильным восстановителем является измеряемое вещество. [1] Относительно обращения с электродами справедливо в общем то же, что было сказано при газовом электроде Платинирование и палладинирование в большинстве случаев делает их более постоянными, однако часто оно уменьшает скорость установки; к тому же платиновая и палладиевая чернь действуют на некоторые окисляющие и восстанавливающие вещества каталитически. Что касается определения и скорости установки, то тут замечается очень большое разнообразие. Такие электроды, например, как: соли Fe^{+++} — соли Fe^{++}; ферроцианиды—феррицианиды: галоид — ион галогена; Cu^{+}-соли — Cu^{++}-соли; Hg^{+}-соли— Hg^{++}-соли — устанавливаются быстро и слабо поляризуются; другие окислители, например, высшие ступени окисления, содержащие кислород, дают, повидимому, лишь с большим трудом определенные значения. В таких случаях электродвижущая сила часто изменяется от незначительных примесей, вероятно вследствие увеличения скорости установки. Металлически проводящие (осажденные на платине) окислители, как, например, перекись свинца, дают вполне определенные значения электродвижущей силы.

Хингидронный электрод. [2] Значительным шагом вперед в экспериментальной технике является сравнительно недавно подробно изученный хингидронный электрод. Хингидрон — есть продукт присоединения хинона к гидрохинону в отношении 1 : 1 и легко может быть получен в чистом состоянии при смешивании чистых спиртовых растворов и вливании их затем в воду. [3] Он растворяется в воде, давая приблизительно, 0,005 норм. растворы, и показывает на блестящем платиновом или золотом электроде точно определяемый потенциал. Эту комбинацию можно рассматривать, как водородный электрод (2-го рода, ср. стр. 461) очень малого давления (приблизительно 10^{-24} атмосфер); он реагирует обратимо на изменение активной кислотности окружающего раствора.

---

[1] О применении в качестве материала для водородного электрода из сурьмы см. И. Жуков и Г. Авсеевич, Z. Elektrochem. **35**, 349 (1929); R. Brinkmann, реф. Chem. Ztrblt. **1930**, I, 558; H. G. K. Westenbrink, J. A. A. Pieters и J. J. Pieters, там же **1**, 415 (1930).

[2] Cp. Haber и Russ, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 294 (1904); Biilmann, Ann. Chim. Phys. (9) **15**, 109; **16**, 321 (1921); Sörensen там же **16**, 283 (1921); Granger и Nelson, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1401 (1921); La Mer и Rideal, Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 223 (1924); E. Schreiner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **121**, 321 (1922); **122**, 201 (1922); **135**, 333 (1924); Drucker и Ridthof, Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 1 (1924); Auerbach и Smolczyk, Zeitschr. f. physik. Chem. **110**, 65 (1924); Veibel, Journ. Chem. Soc. **123**, 2203 (1923); v. Halban и Ebert, Zeitschr. f. physik. Chem. **112**, 386 (1924); [А. Рабинович и В. Каргин, Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 11 (1926); **34**, 311 (1928); Сб. труд. Ин-та им. Карпова **6**, 3 (1927).] *Ред.*

[3] Другой метод основан на восстановлении хинона солями закиси железа; но хороший препарат получается лишь при соблюдении особых условий. Хингидрон имеется в продаже и в готовом виде (напр. у Кальбаума и др.).

Последний взбалтывают или с твердым хингидроном, или прибавляют хингидрон к раствору в виде (свеже приготовленного) водного или спиртового раствора в произвольном количестве и целиком погружают слегка прокаленный электрод в этот раствор; после этого можно тотчас же измерять. Такой электрод показан на рис. 414 (справа). Относительно напряжения см. ниже. Это устройство может заменять во всех кислых растворах водородный газовый электрод (с некоторыми предосторожностями; см. дальше). Однако он непригоден для щелочных растворов, кислотность которых не достигает 10^{-7}. Если раствор содержит электролит в концентрациях выше, чем 0,1 моль в литре, то этот электрод дает неверные результаты (на несколько милливольт).

Однако и в этом случае можно получать безупречные значения, если раствор насытить как хингидроном, так и одним из компонентов (хиноном или гидрохиноном), прибавляя эти вещества в твердом виде. В этом случае растворы взбалтывают несколько часов с обоими веществами, а при измерении электроды глубоко погружают в осадок указанных веществ.

Хингидронный электрод на 0,7 вольта положительнее, чем водородный газовый электрод с той же концентрацией кислоты. Точные разности следующие: [1]

Разность между H_2-электродом (при 760 мм Hg) и хингидронным электродом

$t°$	0,005 мол. хингидрона [2]	Насыщенный хингидрон + хинон [3]	Насыщенный хингидрон + гидрохинон [3]
18°	0,7044	0,7546	0,6176
25°	0,6990	—	—

Водородный показатель. В виду того, что, как показано на стр. 455, электродвижущая сила находится в логарифмической зависимости от концентрации, в настоящее время принято, по предложению Зёренсена, вести расчет не на концентрацию, а на логарифм ее, особенно при водородном электроде, который очень часто употребляется для биологических целей. Если имеется концентрационный потенциал π между двумя растворами с активными кислотностями (т. е. концентрациями водородного иона), равными 1 и c, то

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{1}{c} = A \cdot \log c,$$

или, в случае если $c > 1$, с обратным знаком. Зеренсен обозначает величину

$$\frac{\pi}{A} = \mathrm{pH} = -\log c$$

[1] Biilmann, Ann. chim. phys. (9) **15**, 109; **16**, 321 (1921); Sörensen, там же **16**, 283 (1921); E. Schreiner, Z. phys. Chem. **117**, 57 (1925).

[2] Почти не зависит от общей концентрации электролита, если она значительно меньше, чем напр. 0,1 мол.

[3] Совершенно не зависит от концентрации электролита.

водородным показателем[1] раствора концентрации *c*. Как легко видеть, pH = 1 при $c = 0{,}1$, pH = 5 при $c = 10^{-5}$.

Для того случая, где измеренное при 18° $\pi_{1\cdot 0}$ обозначает чистое, — т. е. свободное от диффузионного потенциала (ср. ниже) — концентрационное напряжение газового электрода против нормального каломелевого электрода (см. ниже), $\pi_{0,1}$ и $\pi_{нас.}$ — соответствующие значения для 0,1 KCl и насыщенного KCl, то значения для рн, если нанести следующие числа в диаграмму и интерполировать, получаются такими:

$\pi_{1,0}$	$\pi_{0,1}$	$\pi_{нас.}$	pH
0,344	0,397	0,309	1
0,691	0,744	0,656	7
1,037	1,090	1,002	13

(Если измерения велись при 25°, то линию надо провести ниже, примерно на 0,003 вольта). Нейтральная точка отвечает $\pi_{1,0} = 0{,}699$, при этом pH = 7,14.

Каломельный нормальный электрод. Для того, чтобы измерять разности потенциалов между электродом и прилегающим к нему электролитом, нужно прибавить по меньшей мере еще один электрод и, в большинстве случаев, еще один электролит для того, чтобы можно было установить соединение с электрометром. Поэтому для таких целей полезно всегда употреблять один и тот же вспомогательный электрод («Bezugs-elektrode» — электрод сравнения) для того, чтобы устранить какую бы то ни было неопределенность в наблюденных значениях. Это является необходимым также и в тех случаях, когда исследуются изменчивые разности потенциалов (напр. при поляризации; см. ниже), потому что иначе нельзя установить, какой из двух электродов поляризующегося элемента претерпевает изменение.

При выборе такого рода постоянных вспомогательных (Bezugs-) **электродов** в первую очередь очень важно их точно определить. Раньше по большей части, в качестве нормального электрода, служил цинк в концентрированном растворе сернокислого цинка. Однако выбор такого электрода не вполне целесообразен[2] по многим причинам. Гораздо пригоднее уже давно употреблявшийся в Лейпцигской лаборатории и получивший теперь общее признание электрод, состоящий из ртути в соприкосновении с насыщенным каломелью $^1/_1$ н. раствором хлористого калия.

Применяемый $^1/_1$ н. раствор хлористого калия, в случае, если требуется точность до 0,1 милливольта, должен быть точным в пределах до 0,3%. Относительно испытания ртути все необходимое было сказано при описании кадмиевого нормального элемента. Жидкую ртуть можно

[1] A. Thiel [Кюстер, Таблицы логарифмов для химиков и т. д.; Л. О. ГХТИ, 1933] удачно предложил для pH обозначение «ступень кислотности» („Säurestufe“).

[2] Относительно применения этой комбинации в качестве «Tast-электрода» при технических измерениях ср. Haber и Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 49 (1906).

заменить амальгамированным платиновым кружком. Продажная каломель и самостоятельно приготовленные препараты (осаждением разбавленного раствора нитрата закиси ртути хлоридами или восстановлением сулемы посредством сернистого газа) дают результаты с точностью не менее чем до 0,1 милливольта, если их обработать следующим образом: каломель взбалтывается с металлической ртутью и с $^{1}/_{1}$ н. раствором хлористого калия до тех пор, пока ртуть не даст с каломелью равномерно-вязкую серую тестообразную массу, которая при стоянии больше не разделяется на составные части. Этой смеси дают отстояться, сливают находящуюся над ней жидкость, приливают новый раствор и повторяют отмывание таким способом 2—3 раза. В заключение взбалтывают эту смесь с большей порцией раствора хлористого калия и сохраняют декантированную жидкость для дальнейшего употребления.

На дно сухого или ополоснутого вышеуказанной жидкостью электродного сосуда помещают слой чистой сухой (или ополоснутой раствором хлористого калия) металлической ртути, над ней слой тестообразной массы (каломель + металлическая ртуть) приблизительно в 1 см высоты и, наконец, раствор хлористого калия, взболтанный с каломелью и металлической ртутью.

Величина зерен каломели не имеет никакого значения, если в ней одновременно имеются грубые и мелкие частицы.[1]

Каломельный электрод в присутствии кислорода ненадежен, в особенности в разбавленных кислых растворах.[2] Ошибка может достигнуть 2 милливольт. Нейтральные растворы дают несколько меньшую погрешность. Если электрод закрыт, так что доступ воздуха невозможен, то можно получить повторным взбалтыванием постоянный потенциал,[3] который, однако, при разбавленных растворах HCl, заметно отличается от номинального. Поэтому лучше пользоваться прокипяченными растворами и хорошо закрывать их.

Точно так же чувствительна к кислороду Hg_2SO_4/Hg (см. выше стр. 443).

У каломельного электрода, как и у всякого электрода второго рода, твердая фаза может изменить концентрацию раствора вследствие адсорбции;[4] тогда начальная концентрация не соответствует измеренному потенциалу. Эта ошибка при известных условиях может достигнуть значительной величины, но совершенно отпадает, если после измерения определить концентрацию изменившегося раствора аналитическим путем.

Электрод можно применять сразу после составления прибора. Его э. д. с. дефинирована с точностью приблизительно до ± 0,05 милливольта.[5] Потемнение каломели на свету не изменяет заметным образом

---

[1] Sauer, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 146 (1904); Lewis и Sargent, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 362 (1909).

[2] H. Güntelberg, Z. physikal. Chem. **123**, 102 (1926); Carter, Lea u, Robinson, J. Chem. Soc. (London) **131**, 1906 (1927); Gerke, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1684 (1922); M. Randall и L. E. Young, там же **50**, 989 (1928).

[3] Ellis, J. Am. Chem. Soc. **38**, 737 (1916).

[4] Drucker, Z. Elektrochem. **18**, 562 (1912).

[5] Эта воспроизводимость для наших целей более чем достаточна, потому что неустранимые диффузионные разности потенциалов (см. дальше) в большинстве случаев вносят в измерения гораздо большие неточности. При особой тщательности можно эти неточности уменьшить еще более (приблизительно до ± 0,01 милливольта).

э. д. с. Температурный коэффициент равняется 0,6 милливольт на градус. По отношению к сотрясениям составленный по данному выше способу электрод показывает очень незначительную чувствительность, если применять сосуды диаметром не больше 3 см. Показанное на рис. 396 (стр. 445) приспособление хорошо предохраняет его от сотрясений.

Изображенная на рис. 407 слева (стр. 457) форма сосуда для электродов является очень удобной. Чтобы соединить каломельный электрод с измеряемым, изогнутую трубку наполняют, дуя в каучук, затем закрывают зажим и погружают трубку в сосуд с подходящим электролитом (в большинстве случаев наиболее целесообразным является концентрированный раствор хлористого калия; см. ниже), который в свою очередь соединен с измеряемым электродом. Схема отвечает, следовательно, рис. 407 (стр. 457). Другая форма дана Зауэром (l. c.).

После употребления нормальный электрод вынимают и, наклоняя сосуд, дают нескольким каплям вытечь из соединительной трубки, а затем выдувают жидкость из соединительной трубки. Если электрод долгое время остается без употребления, то соединительную трубку надо держать погруженной в раствор хлористого калия той же концентрации. Если после длительного употребления количество жидкости в электродном сосуде сильно уменьшится, надо через соединительную трубку снова насосать до прежнего уровня раствор, взболтанный с каломелью и металлической ртутью.

Э. д. с. между ргутью и нормальным раствором хлористого калия, насыщенным каломелью, равна, судя по тому, что известно относительно этого в настоящее время, приблизительно 0,56 вольт, при чем ртуть заряжена положительно, а раствор — отрицательно. Так как э. д. с. каломельного электрода воспроизводится с точностью в пределах 0,01 милливольта, то э. д. с. можно принять равной 0,5600 вольта при комнатной температуре (18°). Следовательно, $\pi_{Hg} - \pi_{KCl} = +0{,}5600$ при 18°. Эту величину надо вычесть, соблюдая знак, из измеренной общей э. д. с., если должна быть вычислена э. д. с. другого электрода (см. дальше).

Другие вспомогательные электроды (Bezugs-электроды; электроды сравнения). По Ричардсу, [1] э. д. с. можно определять лучше, если вместо $^1/_1$ н. раствора хлористого калия взять $^1/_{10}$ н. раствор. Однако, это не годится для изготовленных с определенной целью (см. выше) электродов; наоборот, этот «децинормальный электрод» определен значительно менее точно, чем первый (Зауэр; l. c.). Он показывает для ртути при 18° положительный заряд на 0,613 вольта выше, чем для раствора. В некоторых случаях можно употреблять вместо хлористого калия нормальную соляную кислоту, не упуская при этом из виду влияние подвижностей ионов. [2]

В новейшее время часто употребляется, по приведенным ниже основаниям (см. стр. 479), электрод с насыщенным раствором KCl. [3] При его употреблении надо избегать присутствия осадка KCl, потому что

[1] Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 37 (1897).

[2] О влиянии кислорода см. сказанное на стр. 470.

[3] Напр. Михаэлис, Практикум физической химии (имеется в русском переводе); затем кроме других авторов см. E. Schreiner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **121**, 321 (1922); **122**, 201 (1922).

иначе изменения температуры будут оказывать вредное влияние; лучше поэтому пользоваться раствором, насыщенным при температуре несколько ниже комнатной.

Очень хорошо дефинированные электроды дает также серебро в растворе галоидной соли, насыщенном галоидным серебром. Серебряный электрод, посеребренный гальваническим способом в растворе серебро-цианистого калия, покрывают слоем галоидного серебра в растворе галоидоводородной кислоты, включая электрод попеременно в качестве анода и катода (под конец — в качестве анода).

Надежные электроды из хлористого серебра, которые дают результаты, совпадающие между собой в пределах на 0,05 милливольта и меньше, изготовляют следующим образом: спираль из платиновой проволоки вплавляют в стекло, кипятят в азотной кислоте и серебрят в растворе цианида, при токе, приблизительно, в 8 ампер на см² (в течение нескольких часов). После отмывания в продолжение нескольких дней в воде, служащей для определения электропроводности, ее покрывают пастой из чистой окиси серебра, сушат и нагревают в течение нескольких часов до 400°. После этого электролитически хлорируют серебро в 0,75 н. HCl при силе тока в несколько миллиампер (составляющей приблизительно $^2/_3$ силы тока, применявшегося при серебрении) и многократно отмывают раствором, подлежащим исследованию. Эти электроды показывают на свету э. д. с. на 0,1 милливольта выше, чем в полной темноте, но при обычном рассеянном дневном свете они остаются постоянными в пределах до 0,01 милливольта.[1]

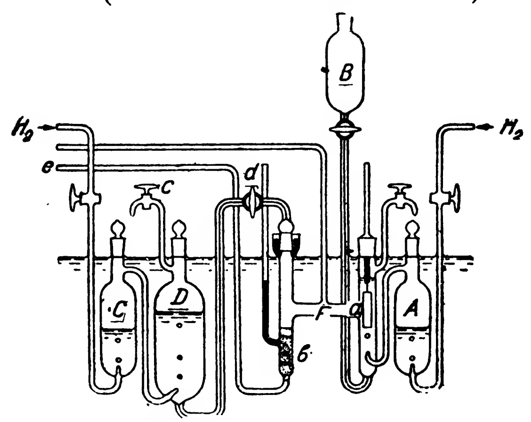


Рис. 421. Установка Брёнстедта.

Хлоросеребряный электрод также чувствителен к кислороду, хотя и в меньшей степени, чем Hg/HgCl (см. стр. 470).[2] При очень точных измерениях рекомендуется поэтому производить откачивание кислорода из растворов или пропускать через них азот в течение нескольких часов. Достаточно также окружить платиновый электрод смесью метал-

---

[1] См. особенно Noyes и Ellis, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 2533 (1917); Linhart, там же **41**, 1175 (1919). Ср. затем: Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 554 (1900); Kütter и Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 12 (1900); Lewis Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 166 (1906); Corran, там же **45**, 1627 (1923); Pearce, u. Fortsch, там же **45**, 2852 (1913); Forbes и Anderegg, там же **37**, 1676 (1915) и друг. Относительно растворимости AgCl в хлоридах см. Forbes и Cole, там же **43**, 2492 (1921).

[2] Ошибка может достигать 0,5 милливольта. См. Gerth, Z. Elektrochem. **27**, 287 (1921); F. Güntelberg, Z. physikal. Chem. **123**, 199 (1926); M. Randall и L. E. Joung, J. Am. Chem. Soc. **50**, 989 (1928).

лического и хлористого серебра.[1] Для массовых определений с такими электродами пригоден прибор Brönstedt'а [2] (см. рис. 421). Трубка *b* внизу неплотно наполнена чистой ватой, на которой лежит окружающая электрод смесь Ag + AgCl. Раствор обрабатывается азотом в *C* и *D*, наливается через *d* и выливается через *e* (на правой стороне рисунка изображен водородный электрод).

Если нужно работать преимущественно с кислыми растворами, то во всех вышеописанных комбинациях нужно употреблять галоидоводородные кислоты вместо галоидных солей щелочных металлов. Электродвижущие силы их равны э. д. с. галоидных солей, если равны концентрации галоидного иона. Электрод $Hg\text{-}Hg_2SO_4\text{-}H_2SO_4$ в таких случаях часто является также вполне пригодным (см. дальше).

Для щелочных растворов можно применять металлическую ртуть в едкой щелочи, насыщенной окисью ртути. [3]

Аналогичная комбинация из серебра тоже очень точна (Лютер и Покорный).

Нернст рекомендует в качестве постоянного вспомогательного электрода платинированную платиновую пластинку, насыщенную водородом, в $^1/_{10}$ н. растворе водородного иона. Этот исследователь предлагает э. д. с. такого электрода считать равной нулю. [4]

Приведенные в табл. на стр. 474 числа можно в большинстве случаев рассматривать, как в достаточной мере точные. Измерения, на которых они основаны, могут быть воспроизведены большей частью с точностью до 0,01 милливольта; неточность, однако, обусловливается необходимостью вычислять отдельные разности потенциалов из целых цепей (см. стр. 476 и сл.). Неточность достигает в большинстве случаев 1 милливольта и часто даже больше.

Приведенные в следующей таблице числа нужно считать поэтому несколько неточными — на несколько милливольт. Их надо понимать так: в качестве нуля произвольно выбрано или напряжение электрода: нормальный хлористый калий — каломель при определенной температуре (ε_c), или напряжение водородного электрода при той же температуре и при парциальном давлении H_2 в 760 мм; в их растворах — нор-

---

[1] Кристаллы серебра изготовляются электролизом $\frac{н.}{1}$ $AgNO_3$ при 90—100° на точечном Pt-катоде при плотности тока около 6 ампер [Linhard, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1175 (1919); Gerke, там же **44**, 1684 (1922)]; крупнозернистое хлористое серебро получают обработкой $AgNO_3$ соляной кислотой в 0,01 н. растворах [Randall и Joung, J. Am. Chem. Soc. **50**, 989 (1928)]; можно также перекристаллизовывать AgCl из аммиака над H_2SO_4 (Güntelberg). При перекристаллизации AgCl из азотнокислой ртути получаются очень грубые кристаллы; см. H. W. Morse, Z. physikal, Ch. **41**, 709 (1902). О зависимости растворимости AgCl от способа его изготовления — см. Glowczynski, Kollch. Beih. **6**, 147 (1914).

[2] См. Güntelberg, выше цит.

[3] Ср. Donnan и Allmand, Journ. Chem. Soc. London **99**, 845 (1914).

[4] Ср. относительно этого Ostwald-Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 91 (1901). Так как при всех опытах обычно берется алгебраическая сумма э. д. с. двух отдельных электродов, то значение э. д. с. одного из них можно выбрать произвольно. Для расчета удобнее всего было бы принимать в качестве нулевого электрод такой э. д. с., при которой все остальные электродвижущие силы были бы только положительными или только отрицательными. Ср. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 686 (1903).

мальная концентрация H·-ионов[1] (ε_h). Электрод всегда отмечается как положительный полюс по отношению к раствору. Знак минус означает, что данный электрод заряжен отрицательно по отношению в вспомогательному электроду сравнения (каломельному или же водородному).

Потенциал полуэлектродов

	Мол. в литре	ε_c		ε_h	
		18°	25°	18°	25°
Hg | HgCl KCl	1,0	0,000	0,000	+0,284	+0,283
	0,1	+0,052	+0,053	+0,336 [2]	+0,336 [2]
	3,5	—0,032	—0,033	+0,252	+0,250
Hg | HgCl HCl	0,1	+0,051	+0,052	+0,335	+0,335
Ag | AgCl KCl	0,1	+0,008	+0,007	+0,292	+0,290
Ag | AgCl HCl	0,1	+0,007	+0,006	+0,291	+0,289
H_2 | HCl	0,1	—0,347	—0,347	—0,063	—0,064
H_2 | $^1/_2H_2SO_4$	0,1	—	—0,356	—	—0,073
Hg | Hg_2SO_4 $^1/_2H_2SO_4$ . .	0,1	—	+0,399	—	+0,682
H_2 | NaOH	0,1	—1,043	—1,044	—0,759	—0,761
Hg | HgO NaOH	0,1	—	—0,118	—	+0,165
H_2 | [H·]	1,0	—0,284	—0,283	0,000	0,000

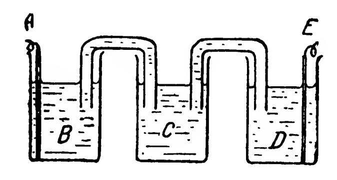


Рис. 422. Порядок следования отдельных напряжений.

Вычисление э. д. с. отдельных электродов путем сравнения с нормальным электродом. Так как вычисление обычно представляет некоторые трудности для начинающего, то здесь полезно его провести на нескольких примерах. Пусть A и E — два электрода; B, C и D — электролиты (рис. 422).

Потенциалы, отнесенные к произвольной общей точке нуля, пусть будут $\pi_A, \pi_B, \ldots \pi_E$.

Тогда

$$(\pi_A - \pi_B) + (\pi_B - \pi_C) + (\pi_C - \pi_D) + (\pi_D - \pi_E) = \pi_A - \pi_E,$$

или короче

$$\pi_{A-B} + \pi_{B-C} + \pi_{C-D} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}$$

В большинстве случаев можно пренебречь величинами π_{B-C} и π_{C-D}; тогда

$$\pi_{A-B} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}$$

[1] Эта точка нуля была предложена Германским Бунзеновским Обществом. Она отвечает тому предположению, что концентрация водородных ионов в 0,1 н. HCl равна 0,082.

[2] Эти значения, приведенные уже в предыдущем (немецком) издании этой книги, подтверждены позднейшими исследованиями: ср. N. Bjerrum u. A. Unmack, Danske Vid. Selsk. Medd. IX, 1 (1929).

Надо обращать внимание на то, чтобы порядок следования букв всегда отвечал порядку следования граничащих друг с другом веществ; при числовых расчетах надо обращать внимание на знаки.

Пусть, например, A будет цинковый электрод, B — раствор сульфата цинка, D — нормальный раствор хлористого калия, E — ртутный электрод. Пусть в одном опыте общая э. д. с. определена в 1,085 вольт и найдено, что цинковый электрод отрицателен по отношению к ртутному электроду, т. е. что величина $\pi_{A-E} = \pi_{Zn} - \pi_{Hg}$ равна, следовательно, 1,085 вольт.

$$\pi_{D-E} = \pi_{\frac{1}{1}\text{ n.KCl}} - \pi_{Hg} = -0{,}560 \text{ вольт}$$

потому что, согласно сказанному на стр. 471, ртуть заряжается положительно на 0,560 вольт по отношению к раствору хлористого калия.

$$\pi_{Zn-Hg} = \pi_{Zn-ZnSO_4} + \pi_{KCl-Hg} - 1{,}085 \text{ вольт} = x + (-0{,}560 \text{ вольт}).$$

Отсюда

$$\pi_{Zn-ZnSO_4} = -1{,}085 - (-0{,}560) = -0{,}525 \text{ вольт}$$

Цинк, следовательно, на 0,525 вольт отрицательнее раствора, или раствор на 0,525 вольт положительнее чем цинк, потому что

$$\pi_{A-B} = -\pi_{B-A}$$

По этой же схеме можно вычислять и более сложные соединения. Пусть, например, кадмиевый нормальный элемент AB будет скомбинирован [1] с элементом, состоящим из нормального электрода CD и медного электрода F в растворе сульфата меди E (рис. 423).

Рис. 423. Комбинация нескольких элементов.

Экспериментально π_{A-F} было найдено равным $+0{,}994$ вольта.

$$\pi_{A-B} = +1{,}019 \text{ вольт}; \ \pi_{B-C} = 0$$

$$\pi_{C-D} = +0{,}560 \text{ вольт; величиной } \pi_{D-E} \text{ можно пренебречь}$$

$$\pi_{A-F} = \pi_{A-B} + \pi_{D-C} + \pi_{E-F} + 0{,}994 = +1{,}019 + 0{,}560 + x.$$

Отсюда

$$\pi_{E-F} = \pi_{CuSO_4} - \pi_{Cu} = 0{,}994 - 1{,}019 - 0{,}560 \text{ вольт} = -0{,}585 \text{ вольт}$$

Это значит, что медь на 0,585 вольта положительнее, чем раствор. Если взять электроды в обратном порядке, то разумеется получится тот же результат:

$$\pi_{F-A} = \pi_{F-E} + \pi_{D-C} + \pi_{B-A} - 0{,}994 = x - 0{,}560 - 1{,}019$$

---

[1] Где находится положительный полюс всей цепи, узнается из того, какова схема присоединения мостика. Он должен быть включен п р о т и в положительного полюса аккумулятора, иначе нельзя найти положения компенсации.

Следовательно

$$\pi_{F-E} = -0{,}994 - (-0{,}560) - (-1{,}019) = +0{,}585 \text{ вольта.}$$

Графическое изображение легко предохраняет от ошибок в вычислениях; для последнего примера изображение строится, как показано на рис. 424*a*. Известны направление и величина скачков *AB*, *CD* и *FA*; можно сразу видеть, что *EF* должно быть равно разностиAB + CD—FA при направлении тока от *E* к *F*. Рис. 424*b* показывает тот же результат для порядка следования в схеме *ABFEDC*. [1]

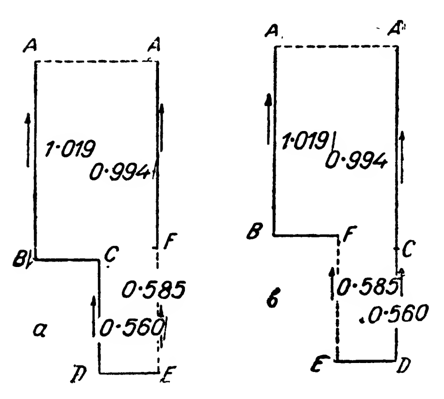


Рис. 424. Графическое изображение разностей потенциалов.

Те же правила применимы, разумеется, и для тех случаев, где надо вычислять суммы по известным отдельным разностям потенциалов. [2]

Разность потенциалов на поверхности раздела двух различных растворов. Такого рода напряжение в настоящее время можно вычислять только приближенно. В формулы, предложенные для этой цели, входят подвижности, валентности и концентрации ионов; строго говоря, они годны только для растворов, диссоциированных нацело. Расчет зависит до известной степени и от того, как представлять себе диффузию растворов. Теория Нернста-Планка [3] приводит, в случае двух значительно диссоциированных растворов одного и того же бинарного электролита, к формуле:

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} \cdot 0{,}0577 \cdot \frac{T}{291} \cdot \log \frac{c_1}{c_2}$$

где *u* означает подвижность катиона, *v* — подвижность аниона, c_1 — концентрацию ионов более концентрированного раствора, c_2 — концентрацию ионов второго раствора, *T* — абсолютную температуру. При $u > v$ разведенный раствор заряжается положительно по отношению к концентрированному; например, для соляной кислоты (при 18° и при $c_1 = 0{,}01$, $c_2 = 0{,}001$) слабый раствор на 0,038 вольта положительнее крепкого.

У двух различных бинарных сильно диссоциированных электролитов напряжение лежит всегда между

$$\pi = 0{,}0577 \cdot \frac{T}{291} \log \frac{\sum c_2 \cdot v_2}{\sum c_1 \cdot v_1}$$

и

$$\pi = 0{,}0577 \frac{T}{291} \log \frac{\sum c_1 u_1}{\sum c_2 u_2}$$

[1] Ср. Sauer, l. c.

[2] Надо отметить, что в литературе (особенно в американской) выбор знаков иногда отличается от вышеуказанного. Ср. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 97 (1906).

[3] Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 129 (1889); Planck, Ann. f. Physik (3), **40**, 561 (1890).

Если $c_1 = c_2$, то отсюда следует,[1] что

$$\pi = 0{,}0577 \frac{T}{291} \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

(например, для HCl и KCl $\pi = 0{,}027$ при 18°).

Ловéн[2] вывел аналогичные формулы для ионов неодинаковой валентности.

Общая формула Планка, при условии практически полной диссоциации и при определенной структуре диффузионного слоя,[3] такова:

$$\pi = 0{,}0577 \frac{T}{291} \log \xi$$

где ξ определяется из равенства

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \cdot \frac{\log c_2 - \log \xi c_1}{\log \xi c_2 - \log c_1}$$

при чем здесь все ионы — одновалентны.

Здесь U и V обозначают суммы электропроводностей растворов для всех катионов и всех анионов согласно равенствам:

$$U = u_1 c_1 + u_2 c_2^1 \ldots\ldots;$$
$$V = v_1 c'_1 + v_2 c'_2 \ldots\ldots;$$

если u_1, $u_2 \ldots$, c_1, $c_2 \ldots$ — подвижности и концентрации каждого из катионов, v_1, v_2 ..., c_1', c'_2 ... соответствующие величины для анионов. (Если раствор содержит только один электролит, то величины U и V значительно упрощаются. Индексы 1 и 2 относятся к обоим растворам в целом).

При условии другого допущения о структуре диффузионного слоя Гендерсон[4] пришел к несколько отличной формуле:

$$\pi = 0{,}0577 \frac{T}{291} \cdot x \cdot \log y$$

Здесь

$$x = \frac{(U_1 - U_2) - (V_1 + V_2)}{(U_1 - U_2) + (V_1 - V_2)}$$

$$y = \frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2}$$

---

[1] Negbaur, Ann. Physik (3) **44**, 750 (1891); Nernst, там же **45**, 353—360 (1892).

[2] Loven, Z. physikal. Ch. **20**, 593 (1896); См. также Johnson, Ann. Physik. (4) **14**, 995 (1904); Pleijel, Z. physikal. Ch. **72**, 1 (1910); J. Guyot, J. Chim. physique **6**, 530 (1908); G. Gouy там же **14**, 185 (1916); E. Denina, Gazz. 56, 795 (1926).

[3] Между двумя различными растворами образуется очень тонкий, но все же конечной толщины диффузионный слой, структура которого устанавливается мгновенно, остается постоянной во все время измерения и зависит от концентраций и подвижностей ионов.

[4] Henderson, Z. physikal. Chem. **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908). См. N. Bjerrum, Z. Elektrochem. **17**, 58, 389 (1911). Допущение Планка в последней части подверглось изменению в том смысле, что до переходного слоя соотношение смешивающихся растворов разных концентраций подчинено закону прямой и, следовательно, не зависит от подвижностей. «Растворы смешиваются как одно целое» (Planck)

В некоторых случаях, например, при условии, что $u_1 = u_2 = ...$ и $v_1 = v_2 = ...$, или при существовании лишь одного из этих равенств, но при наличии одинаковой общей концентрации обоих растворов, формулы становятся идентичными. [1]

В противном случае возможны разности до 0,01 вольта. Пока не удалось выяснить экспериментально, которая из двух формул ближе соответствует действительности, так как обе предположенные структуры переходного слоя трудно осуществимы. В настоящее время допущение Гендерсона представляется более согласным с экспериментальными данными, [2] в особенности если, по Бьерруму, [3] наполнить промежуточный сосуд мелким песком или прибавить загустителя. (Сильные кислоты мешают свертыванию желатины и агара).

Для концентрированных растворов в настоящее время невозможно произвести точный численный расчет по обеим формулам. Они пренебрегают изменением степени диссоциации при разбавлении, принимая ее всегда равной единице, не учитывают также зависимости подвижностей от концентрации. Если даже учесть эту последнюю в смысле «современной» теории и заменить степень диссоциации коэффициентом активности, то и это ни к чему не приведет, так как активности и подвижности для концентрированных растворов изучены еще с недостаточной полнотой.

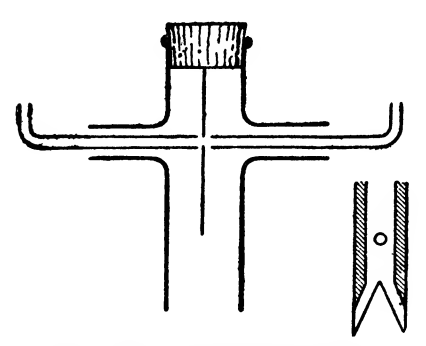


Рис. 425. Проточный контакт.

Приходится довольствоваться оценкой на глаз: найденные таким образом значения приводятся ниже.

Диффузионный потенциал свеже составленных цепей изменяется во времени, чего и можно было ожидать из вышеизложенного; в зависимости от схемы установки, через некоторое время он становится постоянным. Для получения воспроизводимых значений полезно применять слой морского песку по Бьерруму, или часто применяемый в настоящее время «проточный контакт» (Strömungskontakt, flowing junction). [4] Для получения последнего, не изменяя электродов, заставляют жидкости непрерывно течь друг около друга. Целесообразная установка такого рода состоит в следующем. [5]

Длинные стороны слюдяной полоски длиной в несколько сантиметров (рис. 425, справа) покрывают по краю парафином; в оставшейся свободной средней части пластинки высверливают небольшое отверстие (диаметром около 1 мм) и укрепляют ее в подходящей трубке, открытой снизу

---

[1] Кроме приведенной литературы, см. Planck, Ber. Berl. Akad. **1927**, **285**; **1929**, 3.

[2] См. Büchi, Z. Elektroch. **30**, 443, (1924).

[3] Bjerrum, Z. physikal. Ch. **53**, 428 (1905).

[4] A. B. Lamb и A. T. Larson, J. Am. Chem. Soc. **42**, 229 (1920).

[5] E. J. Roberts и F. Fenwick, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2787 (1927). В других схемах жидкости заставляют течь друг на друга, при чем они стекают непосредственно у места соприкосновения.

(рис. 425 слева). В боковые отростки трубки свободно вставлены суженные концы трубок, ведущих к электролитам. Медленно впускают ток одного и другого раствора, при чем последние соприкасаются только в просвете отверстия, стекая вниз и не приходя более в соприкосновение друг с другом.

В следующей таблице даны вычисленные в вольтах по Гендерсону наиболее часто встречающиеся диффузионные потенциалы для температуры 25°. Для сильно щелочных или сильно кислых растворов эти данные на несколько милливольт неверны. Значения для 18° мало отличаются от приведенных и могут быть легко вычислены по приведенным выше формулам. Стрелкой обозначено направление положительного тока.

$\overrightarrow{HCl \mid KCl}$	1,0 3,5	0,014	$\overrightarrow{KCl \mid KCl}$	1,0 3,5	0,0002	$\overrightarrow{NaCl \mid KCl}$	0,1 3,5	0,0002
$\overrightarrow{HCl \mid KCl}$	1,0 1,0	0,027	$\overrightarrow{KCl \mid KCl}$	0,1 3,5	0,0007	$\overleftarrow{NaCl \mid KCl}$	0,1 1,0	0,0009
$\overrightarrow{HCl \mid KCl}$	0,1 3,5	0,004	$\overrightarrow{KCl \mid KCl}$	0,01 3,5	0,0011	$\overleftarrow{NaCl \mid KCl}$	0,1 0,1	0,0046
$\overrightarrow{HCl \mid KCl}$	0,1 1,0	0,0097	$\overrightarrow{KCl \mid KCl}$	0,1 1,0	0,0004			
$\overrightarrow{HCl \mid KCl}$	0,1 0,1	0,027	$\overleftarrow{NaOH \mid KCl}$	0,1 3,5	0,002			
$\overrightarrow{{}^1/_2H_2SO_4 \mid KCl}$	0,1 1,5	0,004	$\overleftarrow{NaOH \mid KCl}$	0,1 1,0	0,006			
$\overrightarrow{{}^1/_2H_2SO_4 \mid KCl}$	0,1 0,1	0,009	$\overleftarrow{NaOH \mid KCl}$	0,1 0,1	0,020			
$\overrightarrow{{}^1/_2H_2SO_4 \mid KCl}$	0,1 0,1	0,030						

Так как элиминирование диффузионных потенциалов нельзя строго провести вычислительным путем, то его стараются осуществить по возможности экспериментально, снизив эти потенциалы до минимума. Растворы не соединяют непосредственно один с другим, а включают между ними насыщенный раствор хлористого калия (приблизительно 3,5 нормальный). Так как ионы этого раствора имеют приблизительно одинаковую подвижность и по отношению к большинству электродных жидкостей этот раствор очень концентрированный, то диффузионный потенциал в значительной мере снижается, [1] так что, за исключением случая концентрированных сильных кислот, приобретает значение максимум в один или два милливольта. Практически по большей части можно принять, что для солей этот потенциал близок

[1] Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 429 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 58, 389 (1911); см. также Tower, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 200 (1896).

к нулю. Бьеррум считает необходимым производить еще второе измерение с $\frac{3,5}{2}$ н. KCl и разницу обеих величин π прибавить к величине π, полученной с 3,5 н. KCl. Таким путем можно практически получить чистый концентрационный потенциал π, свободный от диффузионного. Следовательно:

$$\pi = \pi_{3,5} + (\pi_{3,5} - \pi_{1,75})$$ [1]

Если нельзя пользоваться KCl (например при работе с растворами солей серебра), то берут насыщенные растворы азотнокислого аммония [2] или азотнокислого натрия, [3] но не азотнокислого калия или смесей последнего с азотнокислым натрием. При двух сильных кислотах (HCl, H_2SO_4) очень пригоден уксуснокислый литий (насыщенный), так как в этом случае образуется с обеих сторон система HCl/LiCl/ацетат лития. [4]

Определение работы разбавления и работы переноса электролита (Гельмгольц). Чище всего можно определить эту работу, если пользоваться элементами, состоящими из одного металлического электрода (который обратим относительно металлического иона) и электрода, который обратим относительно аниона (например, электрод второго рода, галоидный электрод, кислородный электрод). Если соединить друг против друга два таких элемента с электролитами различных концентраций, то получается концентрационный элемент без диффузии. Его э. д. с., помноженная на 96,50 · 10^3 кулонов, дает работу, которую можно получить при разбавлении 1 эквивалента электролита одной концентрации до другой. Если электролит находится в обоих элементах в двух различных (в самом широком смысле слова) растворителях, то э. д. с. такого элемента, помноженная на 96,50·10^3 кулонов, определяет работу переноса 1 эквивалента электролита из одного раствора в другой. [5]

Менее чисто и без каких-либо иных преимуществ работа разведения или работа переноса может быть определена при помощи «концентрационного элемента с диффузией»:

Металл	Раствор соли (конц.) — Раствор соли (разв.)	Металл

или

Электрод, обратимый в отношении к аниону	Раствор соли (конц.) — Раствор соли (разв.)	Электрод, обратимый в отношении к аниону

[1] Повидимому эта экстраполяция дает слишком высокие значения, и $\pi = \pi_{3,5} + \frac{1}{2}(\pi_{3,5} - \pi_{1,75})$ ближе подходит к истине. Небольшое неравенство подвижностей ионов насыщенного KCl имеет значение до известной степени в тех случаях, когда дело касается абсолютного значения о д н о г о полуэлектрода, только в виде исключения в тех случаях, когда должна быть определена разность потенциалов двух электродов. Вообще же приходится считаться с неточностью в среднем приблизительно в 0,001 вольт также и при этом способе, потому что диссоциация и подвижность ионов концентрированных растворов (именно KCl) недостаточно хорошо известна.

[2] C u m m i n g, Z. Elektrochem. 13, 17 (1907).

[3] D r u c k e r, L a n g и H ü t t n e r, Z. physikal. Ch. **125**, 394 (1927).

[4] См. предыдущую ссылку. Такой же эффект дает повидимому и муравьинокислый натрий.

[5] Ср. напр. L u t h e r, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 543 (1896): D o l e z a l e k, там же **38**, 487 (1901).

Э. д. с. на месте соприкосновения обоих растворов солей должна быть известна. Подробности см. у Нернста.[1]

Из значений э. д. с. концентрационной цепи с диффузией и цепи без диффузии может быть вычислено «число переноса» электролита (Гельмгольц); ср. гл. XVIII.

Специальный случай вышесказанного представляет собою определение валентности иона или молекулярного веса недиссоциированной соли из зависимости э. д. с. от разведения.[2]

Определение константы равновесия и уменьшения свободной энергии реакции. Процессы окисления и восстановления в большинстве случаев могут быть скомбинированы для непосредственного получения электродвижущей силы. Общий принцип применения окислительно - восстановительной системы, как источника э. д. с., состоит в том, что вещества, реагирующие друг с другом, про-

Элемент				Процесс		
Pt	$\overset{-}{MnO_4}$ $\overset{+}{H}$	Индиферентный электролит	Fe^{+++} Fe^{++}	Pt	Окисление	$5\overset{++}{Fe} + \overset{-}{MnO_4} + 8\overset{+}{H} \rightarrow 5\overset{+++}{Fe} + \overset{++}{Mn} + 4H_2O$
Ag	$\overset{-}{Cl}$ AgCl тверд.	Индиферентный электролит	$\overset{+}{Ag}$	Ag	Осаждение	$\overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl} \rightarrow AgCl$ тверд.
Pt H_2	$\overset{-}{OH}$ $\overset{+}{Na}$	Индиферентный электролит	$\overset{+}{H}$ $\overset{-}{Cl}$	Pt H_2	Нейтрализация	$\overset{-}{OH} + \overset{+}{H} \rightarrow H_2O$
Pt H_2	Раствор насыщ. Осадок	Pt O_2 Pt O_2	Чистая вода	Pt H_2	Дистилляция воды	Твердое вещество + вода → насыщенный раствор
Sn более	Соль олова			Sn серое	Аллотропное превращение	Sn белое → Sn серое

[1] Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 487 (1901).

[2] Ср. например, Ogg, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 285 (1898); A. Brodsky, Zeitschr. Elektrochem. 35, 833 (1929) и 36, 268 (1930).

странственно разделяют, так что процесс может возникнуть благодаря тому, что от электрода к электроду и, далее, в электролит протекает электрический ток. Очень часто к окислительно-восстановительному процессу могут присоединяться и другие процессы. Сказанное можно иллюстрировать несколькими примерами (см. табл. на стр. 481).

Теоретически правильнее (однако, экспериментально редко выполнимо) избегать непосредственного соприкосновения электролитов.

Э. д. с. такого рода обратимых элементов стоит в тесном отношении к «свободной энергии» процесса, так же как и к константе равновесия, которое должно было бы в конце концов установиться при непосредственном соприкосновении друг с другом реагирующих веществ. [1]

Температурный коэффициент э. д. с. и э. д. с. стоят в близкой зависимости от теплоты реакции процесса. Можно найти, таким образом, любую из этих трех величин, определив экспериментально две другие. [2]

Если твердая фаза, которая принимает участие при процессе, являющимся источником электродвижущей силы, претерпевает при определенной температуре превращение, то температурный коэффициент э.д.с. при этой температуре претерпевает скачок. [3]

Определение процесса, дающего ток. Часто является неясным, какой процесс у электрода вызывает образование тока. В таких случаях, систематически изменяя концентрации различных веществ вокруг электрода, пытаются установить, какие из них оказывают влияние на э. д. с. Количественная зависимость э. д. с. от концентрации этих веществ дает тогда, при условии пригодности формулы, приведенной на стр. 454, уравнение реакций, имеющих место у электрода. Указаний, данных на стр. 453—456, надо в таких случаях придерживаться особенно тщательно. Все же часто способ этот не приводит к цели. [4]

Определение концентраций. Если процесс у электродов известен или если количественная зависимость э. д. с. от концентрации окружающих веществ определена эмпирически, то можно обратно — определить концентрацию соответствующих веществ в данном растворе путем определения электродвижущей силы. Особенно подходящими для этой цели являются обратимые электроды: металлические электроды, электроды второго рода, галоидные электроды, водородные электроды, электроды из перекиси марганца и перекиси свинца. Если, например, известна э. д. с. серебра по отношению к раствору серебряного иона определенной концентрации, то можно из э. д. с., которую дает серебро, например, против раствора серебросианистого калия, по формуле, приведенной на стр. 454, вычислить концентрацию ионов серебра в этом растворе. Таким же образом можно определить концентрацию сульфат-иона при

---

[1] Ср. Van't Hoff, Chemisches Gleichgewicht, стр. 98 (Ostwalds Klassiker, № 110, herausgeg. v. Bredig). См. также Knüpffer, Z. physikal. Chem. **26**, 255 (1896); Sammet, там же **53**, 641 (1905).

[2] Van't Hoff, l. c. 103; Richards u. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 1 (1899).

[3] Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 53 (1894) и позднее. Относительно влияния давления ср. Cohen u. Schut, Piezochemie (Leipzig, Akad. Verlagsgesellsch.).

[4] Abegg и Loimaranta, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 33 (1907); Luther, там же **13**, 289 (1907).

помощи электрода ртуть — сульфат закиси ртути. Зная э. д. с., которая отвечает определенному отношению концентраций иона окиси железа к иону закиси железа, можно определить измерением э. д. с. отношение концентраций в смеси железосинеродистого и железистосинеродистого калия или в смеси оксалатов закиси и окиси железа.

Преимущество этого метода состоит в том, что другие находящиеся в растворе вещества большей частью оказывают на результат лишь относительно слабое влияние. При всех такого рода определениях надо обращать внимание на то, чтобы не возникали какие-либо побочные, произвольные реакции. В этом случае можно достичь цели обходным путем. [1]

Определение растворимости. Следующий специальный случай определения концентрации ионов — электрометрическое определение растворимости. В насыщенном растворе трудно растворимой соли произведение концентраций ионов (так называемое «произведение растворимости») есть величина постоянная. Если концентрация аниона (находящегося в избытке) известна, а концентрация металлического иона определена при помощи металлического электрода по электродвижущей силе, то произведение растворимости получается перемножением обеих концентраций. В растворах бинарного электролита, где ни один из ионов не присутствует в избытке, концентрация катиона (равная концентрации аниона) была бы равна корню квадратному из произведения растворимости. Если допустить, что соль нацело диссоциирована, то можно считать, что квадратный корень из произведения растворимости идентичен растворимости. [2]

Концентрационные цепи можно применять также и для определения состава амальгам и сплавов. В таких случаях пользуются раствором любой соли менее благородного из двух металлов (например, $ZnSO_4$ для латуни или цинковой амальгамы), а в качестве электродов — двумя смешанными в различных отношениях пробами сплавов, например, одно- и двухпроцентной цинковой амальгамой. Электродвижущая сила элемента зависит тогда только от отношения концентраций цинка в амальгаме, согласно формуле (для комнатной температуры):

$$\pi = 0{,}0577 \log\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^n$$

Здесь P_1 и P_2 — концентрации цинка в амальгаме; n — число, которое показывает, нужно ли цинк в амальгаме считать одноатомным (Zn_1), двухатомным (Zn_2) и т. д.[3]

Электрометрическое титрование. Пусть против каломельного нормального электрода включен водородный электрод в растворе соляной кислоты (0,1 мол. на литр) в количестве 20 см^3. Если пренебречь наличием диффузионного потенциала, который можно практически почти полностью исключить (см. стр. 480), то э. д. с. цепи $\varepsilon = 0{,}347$ вольт. Прибавим теперь 2 см^3 щелочи той же концентрации; частичная нейтрализация

[1] Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 491 (1901).
[2] См. Goodwin, Z. physikal. Ch. **13**, 577 (1894). Дальнейшая литература у Abegg и Cox, там же **46**, 1 (1903).
[3] См. В G. Meyer, Z. physikal. Ch. **7**, 477 (1891); O. Sackur, Habilitationsschrift, Breslau (1905).

выразится в изменении напряжения по формуле Нернста:[1] $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{,}058 \log \frac{c_1}{c_2}$, если c_1 и c_2 концентрации $H^{\cdot}$-иона до и после прибавления щелочи. Если продолжать прибавление щелочи, то для ε и c получим значения, приведенные в следующей таблице:

Прибавлено см³ щелочи $= v$	c	ε	$-\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$	Прибавлено см³ щелочи $= v$	c	ε	$-\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$
0	0,1	+0,347	0,0015	16	0,02	0,307	0,009
2	0,09	0,344	0,0015	18	0,01	0,289	0,145
4	0,08	0,341	0,0015	20	$1 \cdot 10^{-7}$	0,000[2]	0,145
6	0,07	0,338	0,002	22	$1 \cdot 10^{-12}$	— 0,289	0,009
8	0,06	0,334	0,002	24	$0{,}5 \cdot 10^{-12}$	— 0,307	0,005
10	0,05	0,330	0,002	26	$0{,}32 \cdot 10^{-12}$	— 0,316	0,0035
12	0,04	0,324	0,0035	28	$0{,}25 \cdot 10^{-12}$	— 0,324	0,002
14	0,03	0,317	0,005	30	$0{,}2 \cdot 10^{-12}$	— 0,330	

Таким образом получают картину изменения ε в зависимости от количества v прибавленной щелочи, представленную графически на рис. 426.[3]

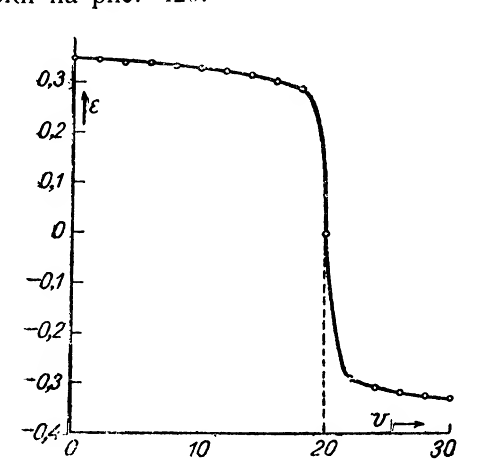


Рис. 426. Кривая электрометрического титрования.

Изменение разности потенциалов.

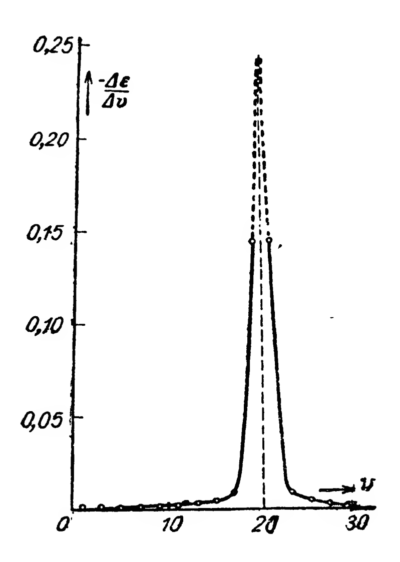


Рис. 427. Электрометрическое титрование.

Изменение значения $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$.

[1] Для простоты изменением концентрации вследствие разбавления здесь также пренебрегают (см. ниже, стр. 485). Теоретическое обоснование этого покоится на «классических» формулах, при чем изменение степени диссоциации не принято во внимание. При практическом применении все эти упрощения имеют лишь второстепенное значение.

[2] Что $\varepsilon = 0$ лежит именно в данной точке, зависит от случайно выбранных условий, например, от потенциала каломельного электрода.

[3] Для вычерчивания не нужно вычислять значения ε; достаточно нанести пропорциальные ему значения длин с реохорда.

Если нанести [1] на координаты значения — $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$ и v, то получится кривая, изображенная на рис. 427. По кривой можно сразу отсчитать значение v, точно соответствующее вершине кривой, т. е. точке полной нейтрализации. Таким образом, первоначальная концентрация кислоты оказывается установленной путем электрометрического титрования.

Можно отказаться от каломельного электрода, если погрузить в раствор две одинаковые жидкости, из которых одна (рис. 428) окружена очень узкой трубкой. [2] Этим приспособлением очень малая часть жидкости предохраняется от перемешивания, и погруженный в нее электрод находится под постоянным потенциалом. Тогда кривая начинается от разности потенциалов 0.

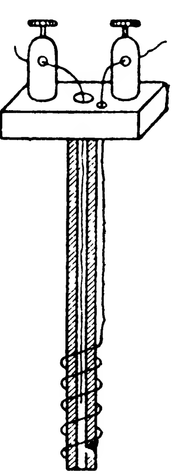


Рис. 428. Двойной электрод для титрования.

Если при вычерчивании учитывать изменение объема или если для опыта взять другие объемы или концентрации, то кривая лишь сдвигается таким образом, что обе части кривой оказываются несимметричными. С этим приходится сталкиваться лишь при рассмотрении достижимой точности, при чем безразлично, производились ли расчеты по «современным» или «классическим» формулам. Обе половины кривой экстраполируют до пересечения или графически (по рис. 427) или, если хотят добиться бóльшей точности, то вычислением для обеих половин интерполяционных формул, в сущности ничего общего с теорией не имеющих. [3]

Этот принцип применим для любого раствора электролита, который пригоден для составления обратимого полуэлемента, точно отзывающегося на изменения концентрации и который дает достаточно резкое химическое превращение с титром; следовательно, он применим и для реакций осаждения (например, $Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl$, притом, тем лучше, чем меньше растворимость продукта реакции), а также для реакций окисления ($Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ и т. д.). В количественном отношении этот метод не превосходит титрование с помощью цветных индикаторов. [4]

Степень точности ограничивается влиянием на результат зависимости диффузионного потенциала от состава и концентрации. Так как потенциал этот, как указано на стр. 480, известен с точностью, не превышающей 0,1 милливольта, а 0,0001 вольта уже соответствует 0,3% концентрации (см. стр. 469), то этой величиной и определяется нижняя граница погрешности. Кроме того, нужно иметь в виду, что решающей является не

[1] См. Hostetter и Roberts, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1341 (1919).

[2] E. Müller, Z. physikal. Ch. **135**, 102 (1929). Другая простая форма описана у Willard и Boldyreff, J. Am. Chem. Soc. **51**, 471 (1929); здесь же литература.

[3] Этот способ вычисления чрезвычайно неудобен и неприменим для серийных определений на практике. Рекомендуется применять его лишь в том случае, если интервалы v не могут быть сделаны одинаковыми. См. об этом B. Cavanagh, J. chem. Soc., London **1928**, 843, 855.

[4] Конечно, требуются значительно бóльшие количества жидкости для титрования.

ошибка общего объема v, потребного для нейтрализации, а ошибка разности $v_1 - v_2$. Если отмеривают, как в нашем примере, по 2 см³ обычной бюреткой, то, при ошибке отсчета $\pm$ 0,01 см³, $v_1 - v_2$ имеет погрешность, во всяком случае, порядка 1%. Поэтому, даже при самом тщательном построении кривых ошибка будет не меньше 0,5%. Влияние этой ошибки на положение точки пересечения на рис. 427 зависит от направления кривых и, вместе с тем, от резкости превращения (положения равновесия). Ошибку можно уменьшить, отмеривая каждый раз эти 2 см³ точной пипеткой Мора, [1] дающей точность до 0,1% (см. гл. VIII, стр. 175). Но это неудобно; бюретка же большей точности (деления на 0,01 см³) содержит обычно слишком мало титрованного раствора. Лучше всего, после предварительного грубого определения прибавлять бóльшую часть титрованного раствора (около 90%) сразу, получая, таким образом, обычную ошибку отсчета однократно, и, измерив разность потенциалов, продолжать доливание титра из более точной бюретки. Таким образом получают данные для построения главной средней части кривой — другая часть совершенно не нужна, — но уже с гораздо большей точностью. Можно также значительно увеличить масштаб абсцисс. [2]

Описанный способ применяют обычно в тех случаях, когда цветные индикаторы или неизвестны или неприменимы, например, при окрашенных или темных жидкостях, или в тех случаях, когда, пользуясь индикатором, пришлось бы прибавлять слишком большой объем последнего по сравнению с количеством вещества. [3] Уничтожить вредное влияние большого сопротивления таких растворов можно, применяя зеркальный гальванометр или усилительную установку (см. выше), или, наконец, прибавляя к раствору соль, не мешающую основной реакции.

Это последнее средство рекомендуется вообще во всех случаях, так как оно противодействует изменению диффузионного потенциала.[4]

Иногда целесообразно пользоваться способом дифференциального электрометрического титрования, хотя он и не точнее предыдущего. Основная мысль, [5] приложимая и к другим способам, заключается в том, что весь раствор делится на две части, из которых помощью двух одинаковых электродов составляется концентрационная цепь; разность потенциалов первоначально равна 0. К каждой из половин из отдельной бюретки начинают приливать титрованный раствор. Если обе части раствора одинаковы по объему и если далее приливать попеременно — к первой 2 см³ титрованного раствора, затем ко второй, опять к первой и т. д., — то разность потенциалов будет изменяться так, как изображено на кривой рис. 429, и конечная точка будет

---

[1] Разбавление титрованного раствора вызывает уменьшение крутизны подъема кривой.

[2] С учетом всех возможных источников ошибок достигается точность в 0,1%, а по E. Lange и E. Schwartz [Z. physikal. Chem. **129**, 111 (1927)] можно добиться точности в 0,01%. Но это не относится к обычным определениям, в которых требуется простота выполнения и скорость.

[3] См. F. Lühr, Диссертац. Leipzig, 1929; Weigert и Lühr, Z. Elektrochem. **34**, 605 (1928).

[4] Если величина возникшей при этом «солевой ошибки» (т. е. изменения коэффициента активности) должна быть учтена, то ее определяют или вычисляют отдельно.

[5] D. C. Cox, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2138 (1925).

находиться при E — в середине наибольшего отклонения. Еще лучше наливать в обе части жидкости титрованный раствор из двух бюреток с одинаковой скоростью, прибавив предварительно к одной из половин известное небольшое количество титрованного раствора φ. Тогда кривая принимает вид, изображенный на рис. 427, т. е. разность потенциалов возрастает сначала медленно, затем быстрее и, наконец, круто опускается вниз. Так же, как раньше, но с бо́льшим удобством получают отношение приращений (производную) $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}$. Обе бюретки должны открываться и закрываться одновременно; растворы необходимо непрерывно перемешивать. Величина главного отклонения зависит [1] от φ.

Этот способ связан, конечно, с затруднениями, так как приток титрованного раствора из обеих бюреток должен быть точно отрегулирован. Поэтому были предложены различные упрощения, исключавшие необходимость во второй бюретке. [2] Исследуемую жидкость не делят на две части, а вместо этого помещают в нее два отдельных электрода и образуют из них (при включении, если нужно, последовательного сопротивления W) гальванический элемент. Один из электродов свободно погружен в жидкость, другой окружен узким вспомогательным сосудом, защищающим небольшую часть раствора от перемешивания, но не препятствующим прохождению тока. При прибавлении к главной массе жидкости титрованного раствора возникает разность потенциалов. Последняя исчезает немедленно по освобождении защищенного электрода, что достигается одним движением. Так продолжают измерение, при чем отклонения возрастают сначала медленно, затем внезапно быстро и, наконец, опять медленно уменьшаются. При правильно подобранном сопротивлении W вместо перестановки реохорда можно непосредственно отсчитывать показания гальванометра. Для этой цели пригоден прибор Мюллера (рис. 428), видоизмененный таким образом, что стеклянная трубка не закрывается, а снабжена резиновым колпачком: при помощи последнего можно после каждого отсчета легким надавливанием опорожнять и снова наполнять внутренность электрода (как у газового микроэлектрода, рис. 416). [3]



Рис. 429. Кривая титрования смеси двух растворов при попеременном приливании последних.

Дифференциальный способ может быть использован и для двуосновных кислот и других случаев, где требовались бы два различных индикатора. [4]

---

[1] См. Cox, цит. выше, а также Weigert и Lühr, которые пользовались микрометодами.

[2] D. A. Mc Innes и P. T. Jones, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2831 (1926); Mc Innes, Z. physikal. Ch. **130**, 217 (1927); Mc Innes и Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1119 (1929); W. A. Roth, Z. Elektrochem. **33**, 127 (1927); N. H. Furman и O. M. Evans, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1128 (1929).

[3] Hall, Jensen и Bäckström, J. Am. chem. Soc. 50, 2217 (1928).

[4] Cox, цит. выше; Mc Innes и Jones, цит. выше.

Видоизменение дифференциального способа состоит в том, что пользуются двумя различными металлами, которые погружены в жидкость в качестве электродов и которые ведут себя различно при изменении титра раствора. [1]

Необратимые электроды, поскольку они вообще не реагируют на изменение концентрации, также могут быть использованы в самой жидкости в качестве электродов сравнения. [2]

Подробно методика изложена в специальных работах. [3]

Кривая зависимости между силой тока и напряжением. Элемент из двух электродов и одного (или нескольких последовательно соединенных) электролита имеет, вообще говоря, определенную э. д. с. Если через элемент пропустить ток, то первоначальная э. д. с. изменяется вследствие изменения концентрации веществ, находящихся у электродов. Это изменение называется поляризацией. Так как э. д. с. и поляризация электрода не зависят от соответственных величин другого электрода, то целесообразно измерять их отдельно при помощи вспомогательных электродов.

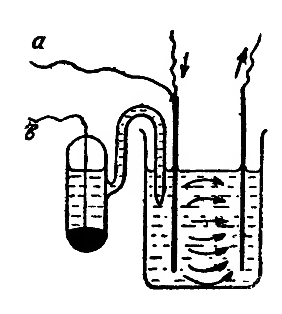


Рис. 430. Измерение поляризации помощью вспомогательного электрода.

Чтобы иметь экспериментально простые условия, выгодно измеряемый электрод сделать значительно более поляризуемым чем анод, а сопротивление элемента — сделать малым. Этим путем достигается, что изменение приложенного потенциала оказывается равным изменению э. д. с. испытуемого электрода.

Э. д. с. между вспомогательным электродом и соответствующим поляризующимся электродом измеряют или во время прохождения тока, или непосредственно после прерывания поляризующего тока. Для того, чтобы подобного рода переключения можно было совершать возможно быстрее, очень удобен камертонный или ротационный прерыватель. [4] Для того, чтобы по возможности уничтожить влияние падения напряжения на вспомогательный электрод, отверстие последнего погружают непосредственно позади измеряемого электрода (рис. 430). [5]

Все же образование плохо проводящих слоев может сделаться источником ошибок (см. выпрямительные элементы).

---

[1] См. N. H. Furman и E. B. Wilson, J. Am. Chem. Soc. **50**, 277 (1928) (платина — вольфрам); E. Müller и H. Kogert, Z. physikal. Chem. **136**, 437 (1928) (блестящая и серая платинированная платина).

[2] См., кроме цитат предыдущего примечания, Furman, J. Am. Chem. Soc. **50**, 263 (1928); Popoff и Henry, Ind. Eng. Chem. **20**, 534 (1928).

[3] E. Müller, Elektrometrische Massanalyse (Dresden, Th. Steinkopff); И. М. Кольтгоф и Н. Фурман, Потенциометрическое титрование. Русск. пер. Гл. ред. теор. химии ОНТИ Ленинград, 1935. По вопросу о точности определений см. F. Auerbach и E. Smolczyk, Z. physikal. Ch. **110**, 65 (1924); F. L. Hahn и M. Frommer, там же **127**, 1 (1927); E. Lange и E. Schwartz, там же **129**, 111 (1927) и Z. Elektrochem. **32**, 245 (1926).

[4] Ср. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 469 (1890); **8**, 299 (1891). Дальнейшая литература у Леблана, «Учебник электрохимии», ГНТИ, 1931.

[5] Ср. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 208 (1900).

Лучше всего определять зависимость поляризации от плотности тока и наносить результаты на координатную бумагу, при чем большей частью абсциссой делают э. д. с. между электродами и электролитом или между электродом и вспомогательным электродом, а ординатой — плотность тока. Чем круче ход кривой, тем менее поляризуемым является электрод.

Разность потенциалов между электродом и электролитом, при которой, несмотря на повышающуюся плотность тока, поляризация изменяется относительно мало, называют анодным и, соответственно, катодным потенциалом разложения раствора. Потенциалы разложения только в том случае резко дефинированы и определяемы, если вновь образующиеся вещества выделяются на электроде в виде твердых или газообразных (реже — жидких) фаз, следовательно мало растворимы. Кривая поляризации состоит тогда из одной почти горизонтальной (без тока) и одной почти вертикальной ветви (постоянной поляризации), которые соединены «точкой перегиба» (рис. 431, *a*). Если образующиеся вещества растворимы, то «перегиб» этот более или менее закруглен (рис. 431, *b*). К тому же его положение в значительно большей мере зависит от диффузии и условий перемешивания, от продолжительности прохождения тока и, наконец, от единиц, в которых выражены силы тока и э. д. с., так что определение потенциала разложения в таких случаях связано с некоторым произволом. Обычно, образуется несколько точек перегиба, относительно объяснения которых мнения расходятся.

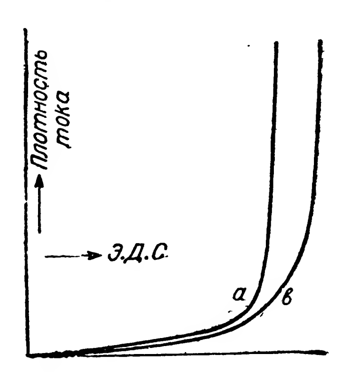


Рис. 431. Потенциал разложения.

Насколько мало надежным является определение абсолютного положения точки перегиба, настолько же важно относительное положение кривых различных потенциалов разложения, получаемых с одними и теми же приборами при равных условиях для различных веществ и концентраций.

Что положение и отчетливость «точки перегиба» зависят от масштаба чертежа, можно ясно усмотреть, если вместо плотностей тока нанести на кривую их логарифмы (ср. Вестгафер, [1] Прейнер и Людлам, [2] Габер и Русс[3] — см. ниже). Собственно, надо было бы всегда выбирать этот способ изображения. [4]

Не менее важной для понимания электродного процесса является «предельная плотность тока», т. е. та почти постоянная, максимальная плотность тока, которая в определенных пределах не зависит от потенциала электродов и возникает благодаря тому, что возобновление потребляемого у электрода вещества химическим или осмотическим пу-

[1] Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 65 (1905).

[2] Preuner и Ludlam, там же **59**, 682 (1907).

[3] Haber и Russ, там же **47**, 257 (1904). Дальнейшая литература у Леблана „Учебник электрохимии". ГНТИ, 1931.

[4] Для диаграмм рекомендуется пользоваться координатной бумагой с логарифмической сеткой.

тем достигает своего асимптотического значения. Варьируя условия диффузии (перемешивание, толщину диффузионного слоя, плотность тока) и условия химического возобновления (вещество, из которого сделан электрод; катализаторы и «яды»; концентрация), можно заключить, является ли поляризация преимущественно «химической» или «концентрационной» поляризацией. Так как переходные сопротивления могут исказить измерения, их надо элиминировать. [1] Стационарное состояние устанавливается не сразу. Пригодные результаты получаются вообще только тогда, если стационарное состояние уже наступило или если изменение его может быть выражено, как функция времени. Можно или дать поляризации достичь ее постоянного значения при постоянной плотности тока, или, наоборот, при постоянной поляризации — плотности тока. (Относительно преимуществ и недостатков обоих методов см. ниже: Вестгафер, Бруннер). В большинстве случаев работают обоими методами совместно и не ожидают полного наступления стационарного состояния. [2]

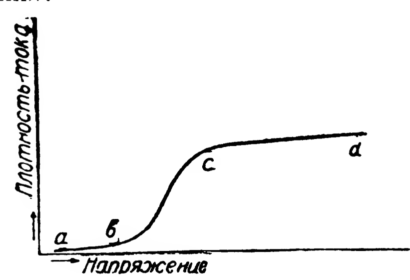


Рис. 432. Точка «перегиба» и ток насыщения.

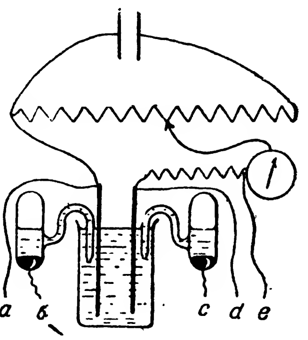


Рис. 433. Измерение помощью двух вспомогательных электродов.

Рис. 432 показывает все эти явления (*b* — точка перегиба, *cd* — предельная плотность тока).

Для того, чтобы вспомогательный электрод по возможности приблизить к исследуемому электроду, можно приделать к нему эластичное острие, толщиной в волос, которое при помешивании придавливается к поверхности электрода. [3]

Соединение схематически показано на рис. 433 (другие устройства см. в специальной литературе).

Постоянный источник тока замкнут через сопротивление, от которого при помощи скользящего контакта можно к электродам подводить переменную разность потенциалов. Гальванометр измеряет силу проходящего тока. Силу тока можно также определять путем измерения разности потенциалов на концах *d* и *e* постоянного сопротивления или между обоими идентичными нормальными электродами *b* и *c* (см. ниже). Измерения силы тока и разности потенциалов можно производить или непосредственно

---

[1] Ср. Baborovsky, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 465, (1905).

[2] Например, Bose, Zeitschr. f. Elektochem. **5**, 153, (1898); Karaoglanof f, там же **12**, 5 (1906); H. J. Sand, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 641 (1901).

[3] Luggin; ср. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 208 (1900).

после того, как установилось изменение первичной э. д. с., или после определенного промежутка времени, в течение которого сила тока делается постоянной. В продолжение всего опыта нужно производить тщательное перемешивание.

Если работа ведется по «методу тока», то сильную постоянную аккумуляторную батарею, примерно в 10—100 вольт, замыкают через ванну и через очень сильное, неполяризуемое, переменное сопротивление и наблюдают за изменением поляризации во времени. Относительно применения ламповых сопротивлений Нернста для поддержания тока постоянным при переменных напряжениях см. Боденштейн и Поль. [1]

Электрохимические препараты. При электрохимическом получении препаратов основное, доступное количественному измерению, заключается в определении зависимости выхода (т. е. отношения различных одновременно образующихся веществ) от условий опыта. К условиям опыта относятся: э. д. с. обоих электродов, плотность тока, материал электродов и характер их поверхности, концентрация раствора, щелочность или кислотность, растворитель, температура, конвекция и диффузия. Схема соединения принципиально ничем не отличается от показанной на рис. 433. Теория электролитического получения химических препаратов связана с теорией кривых зависимости между напряжением и силой тока. [2]

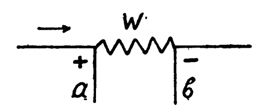


Рис. 434. Электрометрическое определение падения потенциала.

Электрометрическое определение силы тока и сопротивления. Если W (рис. 434) — сопротивление известной величины (W омов), через которое протекает ток неизвестной силы x, и если разность потенциалов на концах сопротивления $= \pi$ вольт, то $x = \pi : W$ ампер. Разность потенциалов на концах сопротивления может быть определена путем сравнения с нормальным элементом по методу компенсации; проволоки *a* и *b* подводят к ртутным чашечкам *2* и *3* рис. 405 (стр. 452) помимо *X*.

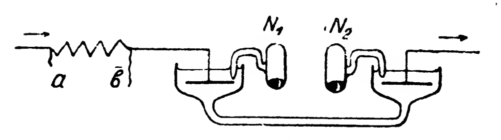


Рис. 435. Электрометрическое определение сопротивления электролитов.

Если через два последовательно соединенных сопротивления протекает один и тот же ток, то разности потенциалов на концах сопротивления относятся между собой, как эти сопротивления, так что можно, зная одно сопротивление, определить второе. Этот метод определения сопротивлений пригоден также для определения сопротивлений электролитов (Фукс).

Разность потенциалов на концах (однородного) электролита измеряют при помощи двух нормальных электродов N_1 и N_2 (рис. 435),

---

[1] Bodenstein и Pohl, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 375 (1905).

[2] См. наиболее употребительные методы получения органических соединений: Tafel, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 199 (1900), 50, 641 (1905); W. Loeb, Elektrochemie der organischen Verbindungen; Elbs, Übungsbeispiele; Brand, Elektrochemische Reduktion organ. Nitrokörper; F. Foerster, Elektrochemie; Kremann u. Müller, Handb. d. allgem. Chemie, Bd. VIII, (1930).

подводящие трубки которых нагружены непосредственно позади электродов: [1]

$$W_{\text{раствора}} = \frac{\pi_{N_1} - \pi_{N_2}}{\pi_a - \pi_b}$$

Подобным же образом можно проследить изменение сопротивления во время электролиза. Вследствие возникновения некоторой разности диффузионных потенциалов, выгоднее нормальные электроды ответвить на некотором расстоянии от других электродов (рис. 436). Для определения удельного сопротивления электролита опыт повторяют, внося в тот же сосуд раствор известного удельного сопротивления.

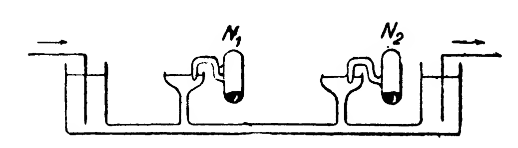


Рис. 436. Изменение сопротивления во время электролиза.

Измерение гальванических элементов помощью электронных ламп. Принцип измерений помощью электронных ламп излагается в гл. XVII. Но так как этот способ нередко применяется в настоящее время, то здесь мы даем описание схем, испытанных в Лейпцигском Физико-химическом институте; необходимо отметить, что с ними достигается точность до 1 милливольта. Этого совершенно достаточно для целей электрометрического титрования; особо точных измерений с такого рода установками, однако, до сих пор не производилось.

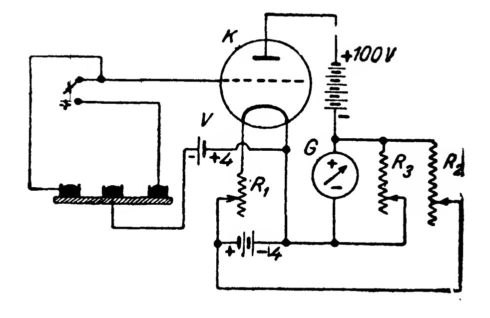


Рис. 437. Простая схема с электронными лампами для измерения э. д. с.

Схема I (рис. 437) может применяться лишь при измерениях небольшой длительности. В противном случае лучше пользоваться автоматически регулирующей [2] схемой II (см. ниже).

В схеме I: R_1—регулировочный реостат на 15 ом, R_2 и R_3 — реостаты по 1000 ом, K—радиолампа телефункен RE 134, G—милливольтметр (до 24 mV), T — выключатель, x—клеммы для измеряемой разности потенциалов. Для накала служит четырехвольтный аккумулятор; остальные батареи могут быть сухими. Для более точной регулировки к R_2 можно присоединить еще последовательно реостат на 30 ом.

Перед пуском ставят реостат R_3 в нулевое положение. Переключая T, соединяют сетку лампы непосредственно с отрицательным полюсом батареи v. Затем дают накал надлежащего напряжения (около 3,8 вольт), немного увеличивают сопротивление R_3 и до тех пор изменяют R_2, пока отклонение стрелки гальванометра (налево) не спадет до нуля. После

[1] Ср., например, W. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1648 (1920). Относительно поправок на широкие части трубки см. стр. 431, прим. 6.
[2] Ср. например, Tödt, Z. Elektrochem. 34, 594 (1928).

этого осторожно увеличивают R_3, продолжая компенсировать положение стрелки гальванометра при помощи R_2. Для градуировки гальванометра к x присоединяют известную разность потенциалов (нормальный элемент) и переключают T во второе положение. Изменяя R_3, можно так установить чувствительность G, что одному делению шкалы будет соответствовать определенная величина э. д. с. (Чаще проверять при помощи T анодный ток!). При работе с новыми электронными лампами до измерения ожидают 5—10 минут, так как они вначале дают колебания в эмиссии.

Схема II (рис. 438). Эта схема характеризуется высоким постоянством, так как все колебания выравниваются автоматически при помощи второй ламповой системы. Сопротивления R_4 — по 10 000—12 000 омов. Пуск совершается тем же способом, как и в схеме I; R_1 = около 10—15 ом; R_2 = 75 ом; K — лампа телефункен REZ 404 s; G, T, x — те же, что и в схеме I (рис. 437).

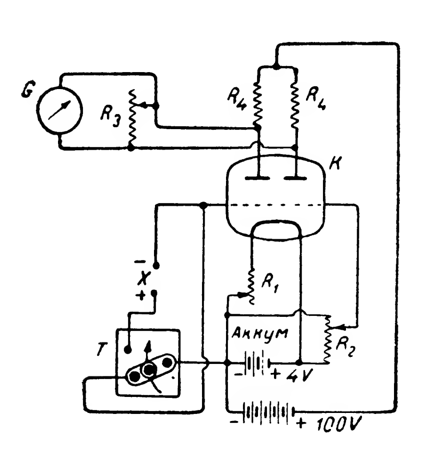


Рис. 438. Автоматически регулирующаяся схема с электронными лампами.

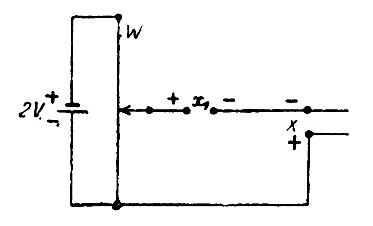


Рис. 439. Схема включения с применением компенсации.

Если вместо гальванометра имеется только чувствительный нулевой прибор (миллиамперметр), то можно производить измерение э. д. с., не расходуя тока, при помощи мостика Поггендорфа (схема III— рис. 439). Измеряемая разность потенциалов присоединяется к x_1, и отклонение стрелки гальванометра компенсируется соответствующей перестановкой движка реохорда. Для градуировки реохорда при x_1 включают нормальный элемент. При x включается ламповая схема.

Глава XVI

Электропроводность электролитов

Общая часть. Определения сопротивления электролитов представляют затруднения в том отношении, что необходимо обезвредить поляризацию у электродов. Из всех предложенных для этой цели методов

данный Ф. Кольраушем [1] метод, основанный на применении переменных токов, превосходит в отношении удобства проведения опытов, при вполне достаточной точности, все остальные. Для наших целей он один и заслуживает внимания.

Он основан на том, что при применении переменных токов большой частоты и малой, равной по величине (но меняющей знак) силы и при достаточно больших электродах поляризация сильно понижается и при некоторых легко осуществимых условиях практически может быть сведена к нулю. Обычно применяют мостик Уитстона, получают переменный ток посредством малой индукционной катушки и определяют отсутствие тока на мостике помощью телефона. [2] Схема расположения частей подробно указана на рис. 440.

Аккумулятор A приводит в действие катушку I, переменные токи от которой разветвляются у c и d; они проходят, с одной стороны, через реостат R и отрезок ad измерительной проволоки, с другой стороны — через сопротивление измеряемой жидкости W и отрезок bd измерительной проволоки. Между a и b включен телефон. В реостате устанавливают сопротивление величины того же порядка, каким обладает жидкость, и перемещают контакт d до тех пор, пока телефон не перестанет звучать. В этом случае через aTb переменный ток не проходит, и сопротивления $W : R$ относятся между собой как $db : ad$, т. е. это значит, что

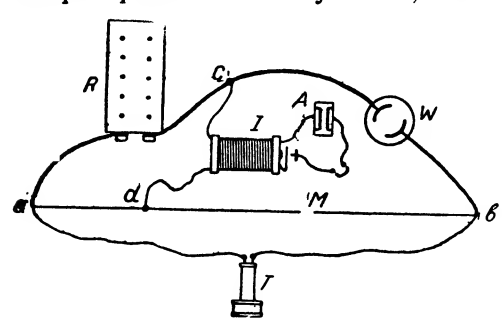


Рис. 440. Измерение электропроводности электролитов при помощи мостика Уитстона.

$$W = R \frac{bd}{ad}$$

Применяя платино-иридиевые проволоки и платиновые скользящие контакты, можно телефон и индуктор менять местами (стр. 415); однако, вообще говоря, гораздо выгоднее телефон и индукционную катушку помещать в ответвление, как показано на рис. 440, потому что в таком случае скользящий контакт функционирует более надежно (отсутствие треска).

Установка для измерения электропроводности электролитов по методу Кольрауша обычно состоит из следующих частей: индукционной

[1] Подробные и очень надежные данные см. у Kolrausch и Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte, 2-е изд., где имеются также многочисленные ссылки на литературу. См. далее другие работы Кольрауша и его сотрудников (Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt; Berl. Akad. Ber.) и цитируемые ниже работы Walden, Washburn, Taylor и Acree, Kraus и Parker, Hall и Adams, Schlesinger и Reed, Randall, Scott и Vanselow, Gr. Jones и др. Литература у O. Redlich, Z. physikal. Ch. **136**, 331 (1928).

[2] Принципиально можно заменить телефон другими указателями переменного тока («оптический» телефон, вибрационный гальванометр и т. п.) Но пока нет оснований совершенно отказаться от телефона. Об измерениях при особо высоких частотах или очень высоких напряжениях, важных в теоретическом отношении, см. M. Wien, Ann. Physik **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928).

катушки, измерительной проволоки, телефона, сопротивления сравнения и сосуда с электролитом.

Индукционная катушка должна быть малой, с неслишком большим числом витков. Причина большей части неудач, имевших раньше место при работе по способу Кольрауша, кроется в том, что употреблялись большие индукционные катушки. Последние приводят в движение относительно большие количества электричества, так что при каждом толчке тока поляризация на электродах делается больше, чем она должна была бы быть согласно предпосылкам Кольрауша. Оснований для применения больших индукторов при большой чувствительности телефона также не имеется; наиболее пригодными являются поэтому именно маленькие катушки. Надо следить за тем, чтобы пружина прерывателя производила возможно быстрые колебания; по мере надобности — надо менять ее на новую из стальной пластинки. К высоким тонам телефона человеческое ухо гораздо чувствительнее, чем к низким, и звук, подобный жужжанию комара, дает возможность работать лучше, чем низкие или хрипящие тона. [1] Металлические подвижные оправы, которые часто имеются между первичной катушкой и железным сердечником в большинстве случаев следует выдвигать или удалять совсем.

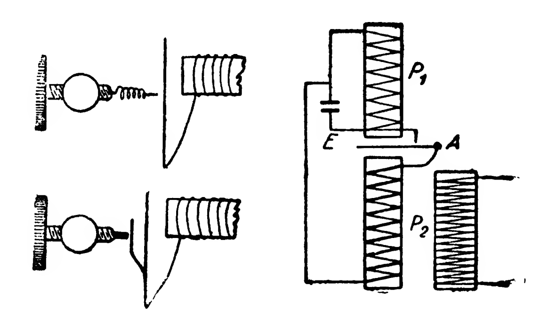


Рис. 441. Пружинный контакт.

Рис. 442. Дифференциальный зуммер.

Пригодность индуктора во всех отношениях значительно повышается, если контакт сделать пружинящим, примерно так, как это показано на рис. 441. Благодаря этому, независимо от лучшего использования тока, достигается беззвучный ход. [2] Еще более беззвучный ход имеет так называемый струнный индуктор Нернста. [3]

Прерывание можно также производить электромагнитным путем, например, дифференциальным зуммером [4] (рис. 442). Источник тока E длительно включен через катушку P_1; если катушка притягивает якорь A, замыкается параллельная цепь катушки P_2 с сопротивлением в десять раз меньшим; при этом якорь оттягивается снова, и ток в P_2 ритмически прерывается. Вторичная обмотка P_2 является, следовательно, источником переменного тока.

Искра при размыкании тока со временем портит контакт. Включая параллельно конденсатор (проще всего — электролитический), можно контакт заставить работать без порчи в течение более долгого времени.

---

[1] Относительно зависимости результатов измерений от частоты ср. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1648 (1920); см. также Тэйлор и Акри, а также Уошборн (стр. 496, примечание 1).

[2] Двойная пружина должна быть правильно отрегулирована, иначе может исказиться звук, вследствие взаимодействия пружин.

[3] Z. physikal. Chem. 14, 622 (1894). Тон, обычно, несколько ниже.

[4] Ср. Pleissner, Wasser u. Abwasser 2, 249 (1910).

Электролитический конденсатор состоит из двух алюминиевых пластин, которые погружены в раствор сульфата или в мыльную воду. При более высоком первичном напряжении включают последовательно несколько таких элементов (элемент с первичным напряжением в 5 вольт). Рис. 443 показывает такую схему (*K* — конденсатор).

Для питания индукционной катушки достаточно аккумулятора (если нужно — с добавочным сопротивлением). Катушка требует очень аккуратного обращения: между прочим, ток следует пропускать через нее только во время измерений; далее регулирование должно производиться очень осторожным ввинчиванием или вывинчиванием контактного винта. Последний должен вращаться не слишком свободно.

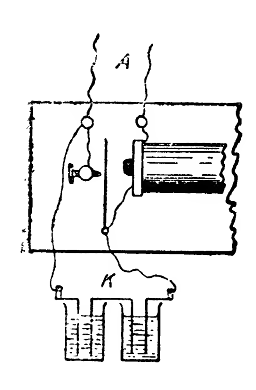


Рис. 443.* Индукционная катушка с электролитическим конденсатором.

Вместо описанного здесь индуктора в последнее время с успехом применяются еще и другие источники переменного тока, которые в некоторых отношениях представляют преимущества; однако, они зачастую непригодны для многих целей. Преимущества их состоят главным образом в возможности устранения первичного шума, в надежности действия телефона и в возможности получать постоянную и доступную регулировке частоту колебаний синусоидальной формы.

Сюда относятся высокочастотные машины Долежалек-Франке[1] и приборы, известные в Америке под названием «осцилляторов Вриляндa».[2] Оба прибора, к сожалению, несколько громоздки и, вследствие их высокой стоимости, применяются только в редких случаях.

Равномерное испускание синусоидных колебаний получают, согласно Бенедиксу,[3] при помощи камертона, приводимого в действие электромагнитом.

Источником переменного тока может служить также неоновая лампа в соответствующей схеме.

Хорошим генератором переменного тока для определения электропроводности является электронная лампа (см. гл. XVII).

Следующее устройство проверено в Лейпцигском Институте. Катод *K* лампы (рис. 444) с оксидным катодом[4] присоединяется при помощи малого переменного сопротивления *W* (приблизительно в 50 ом) к 4-вольтному источнику постоянного тока. Источник постоянного тока *v*, непрерывно или скачками изменяющийся в пределах приблизительно между 100 и 10 вольтами (городская сеть или анодная батарея — ср. стр. 389), питает анод *A* и сетку *g*. Согласно рис. 444, в цепь включены две катушки S_1 и S_2. С S_2 индуктивно связана третья катушка S_3, которая образует

---

[1] Washburn и Bell, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 177 (1913); Taylor и Acree, там же **38**, 2396 (1916); Wilke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **119**, 365 (1921); Morgan и Lammert, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1220 (1926); Gr. Jones и Josephs, там же **50**, 1049 (1928); Gr. Jones и G. M. Bollinger, там же **51**, 2407 (1929).

[2] Taylor и Acree, l. c.; Washburn, там же стр. 2431.

[3] Benedicks, Z. physik. Chem. **70**, 14 (1909).

[4] Например, Telefunken *R* 83. Подробности относительно трубок см. дальше, гл. XVII.

трансформатор и, через первичную обмотку малого трансформатора[1] T, с коэффициентом трансформации 1 : 3,5, замкнута в цепь. Вторичная обмотка T присоединяется к мостику в качестве источника тока. Телефоном служит обычный аппарат малого сопротивления. Проволока мостика должна иметь по меньшей мере 10 омов,—лучше, если даже больше.

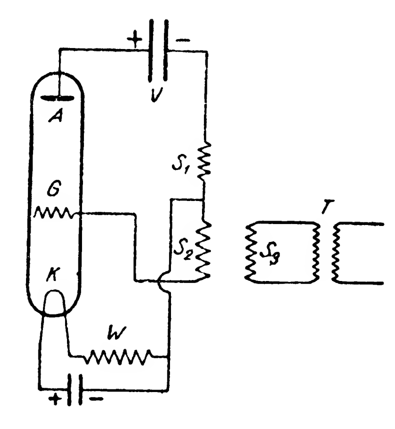


Рис. 444. Простой ламповый генератор для определения электропроводности.

Другая схема,[2] еще лучше работающая — в особенности при измерении больших сопротивлений, — отличается от предыдущей главным образом возможностью настройки помощью конденсаторов. Между анодом и сеткой лампы включаются не только катушки самоиндукции, как на рис. 444, но параллельно L (рис. 445) включают переменный конденсатор C_1 (около 25 000 *см*) и для тонкой регулировки несколько маленьких конденсаторов C_2. Двойная трансформация (рис. 444, S_2, S_3, T) заменяется простой (T), которая подбирается в зависимости от сопротивления[3] (1 : 1 до 1 : 1,66 для малых, 1 : 9 для больших сопротивлений).

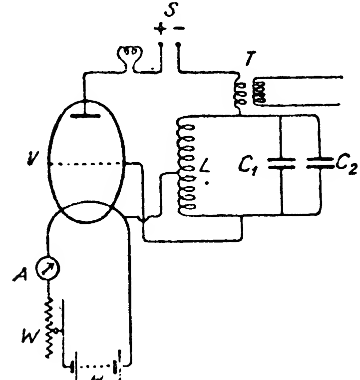


Рис. 445. Ламповый генератор для точных измерений по Улиху и Вальдену.

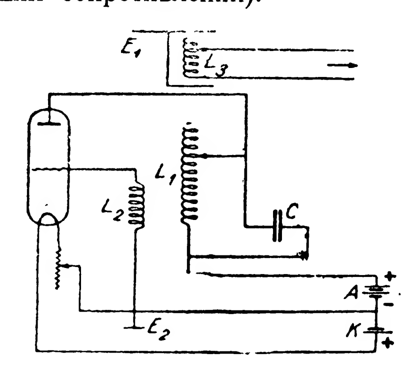


Рис. 446. Ламповый генератор для точных измерений по Г. Джонсу и Джозефсу.

[1] Трансформатор не должен иметь железного сердечника (см. Ulich, след. прим.).

[2] H. Ulich, Z. physikal. Ch. **115**, 379 (1925); P. Walden, H. Ulich и Busch, там же **123**, 433 (1926); P. Walden, H. Ulich и Birr, там же **131**, 1 (1927); O. Redlich, там же **136**, 331 (1928); Woolcock и Murray-Rust, Phil. Mag. (7), **5**, 1130 (1928); Burton и Pitt, там же (7) **5**, 939 (1928). Эта установка работает с сосудом без электродов. Об этом см. также de Paolini, N. Cim. (4) (1927).

[3] Для 100 вольт с балластным сопротивлением (лампой накаливания) —лампы телефункен RE 75 или R 84. Если пользуются непосредственно постоянным током из сети в 220 вольт, то рекомендуется для смягчения пульсаций включить дроссельную катушку (Walden, Ulich, Busch; цит. выше). См. также стр. 547 и сл.

Из других схем упомянем лишь следующую [1] (рис. 446).

A — батарея анода, K — накала. Самоиндукция L_1 и конденсатор C — переменные; три катушки L_1, L_2, L_3 могут смещаться так, что можно изменять действующее в мостике напряжение; имеющиеся на L_1 ответвления также позволяют делать переключение. Очень важно наличие заземлений — при E_1 — для электростатической защиты L_3 — и при E_2.

Источник переменного тока, по крайней мере при более точных измерениях, должен быть удален от мостика и телефона на несколько метров. В противном случае, вследствие асимметрии, могут возникнуть вредные токи, в особенности при барабанных мостиках. Подробный анализ условий приводит [2] к заключению, что этого можно избежать при помощи заземления следующим образом (рис. 447). Оба проводника, идущие от источника тока G к мостику $ABA'B'$, соединяют с реостатом R_5R_6, ползунок которого заземлен. Приблизительное соотношение $R_5/R_6 = R_2/R_4$. Параллельно реостату S_2 идут две проволоки, которые могут быть соединены, по желанию, с заземленным переменным конденсатором C_2 при помощи переключателя S_2. Таким же образом можно заземлить точку B', отключив ее помощью ключа S_1 от телефона. [3] Провод от источника тока окружается заземленной защитной трубкой.

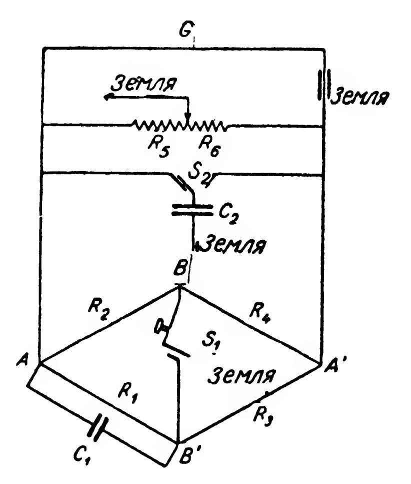


Рис. 447. Заземление измерительного мостика (схема).

Наилучшие значения для R_5, R_6, C_2 подбираются эмпирически.

О конденсаторе C_1 — см. дальше.

Относительно измерительной проволоки необходимое было сказано на стр. 416. Для большинства измерений, при которых остальные ошибки опыта больше, чем ошибки установки, можно удовлетвориться проволокой в 100 см длины (из которых натянутыми должны быть только 60 см; стр. 419). Если условия опыта требуют увеличения большей точности отсчета, то употребляется барабанный мостик Кольрауша или измерительная проволока, удлиненная набором известных сопротивлений. Посредством упомянутого на стр. 419 шунтового соединения установка не меняется, однако при этом иногда уменьшается чувствительность телефона. [4]

---

[1] Gr. Jones и R. C. Josephs, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1049 (1928). См. также Hall и Adams, там же **41**, 1515 (1919); H. Randall и Vanselow, там же **46**, 2424 (1924); Randall и Scott, там же **49**, 636 (1927); Gr. Jones и G. M. Bollinger, там же **52**, 2407 (1929).

[2] Gr. Jones и R. C. Josephs, цит. выше. Там же подробное обоснование схемы и описание предыдущих установок [Taylor и Acree, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2396 (1916); Morgan и Lammert, там же **48**, 1232 (1926); K. W. Wagner, Elektrotechn. Z. **32**, 1001 (1901)]. См. также O. Redlich, Z. physikal. Ch. **136**, 331 (1928).

[3] Рекомендуется окружить корпус телефона заземленной станиолевой обкладкой.

[4] Ср. Gr. Jones и R. C. Josephs, цит. выше.

Параллельно сопротивлению сравнения (R_1 на рис. 447), а также измеряемому сосуду (R_2) включают конденсаторы с тем, чтобы минимум сделать более резким. [1]

Телефон. Обыкновенная телефонная слуховая трубка Белла большей частью вполне удовлетворяет всем требованиям. Сопротивление телефонной обмотки не должно быть велико (приблизительно от 10 до 30 ом). Поэтому берут телефоны, которые имеют применение в домовых установках, а не для линий дальней передачи. Некоторые телефоны несимметричны, что влечет за собою различия в установке, смотря по направлению, в котором телефон соединен с клеммами Уитстоновской комбинации. Этот недостаток делается особенно заметным при больших сопротивлениях: его можно однако значительно уменьшить, если параллельно телефону включать сопротивление в несколько тысяч ом (Например, платиновый штрих на стекле; стр. 430). Помочь может также соединение одной клеммы телефона с газопроводом. Каждый телефон надо испробовать на его симметрию и брать по мере надобности среднее из обеих установок. [2]

Для начинающего метод может представить некоторую трудность в том отношении, что шум от индуктора мешает нахождению минимума звука в телефоне. Этот посторонний шум можно, правда, лишь частично, уничтожить, покрывая индуктор или ставя его на войлочную подставку или на каучуковые трубки; перенесение индуктора в отдаленное помещение создает опять-таки другие неудобства. Удобно затыкать свободное ухо металлическим или стеклянным шариком или стеклянной палочкой подходящей величины с надетым на нее каучуком (так называемым «антифоном»): даже при очень сильном шуме в этом случае можно производить очень хорошие измерения. Важно выучиться хорошо прижимать телефон к уху. Затыкание свободного уха ватой помогает мало. Постепенно можно научиться хорошо отличать звук индуктора от тонов телефона.

Телефон должен быть отдален от индуктора настолько (приблизительно на 1 метр), чтобы последний не действовал на телефон непосредственно. Надо убедиться на неприсоединенном телефоне, выполнено ли это условие.

Ток в цепи телефона можно, в случае необходимости, усилить[3] при помощи электронных ламп, при чем вместо телефона звук будет воспроизводиться репродуктором (громкоговорителем). Но в этом случае необходимо установить, нет ли со стороны последнего обратного действия на мостик.

Измерение при помощи постоянного тока. Вместо телефона можно пользоваться также приборами постоянного тока, если предварительно включить выпрямитель.[4] И в данном случае

---

[1] См. Ulich, цит. выше; Jones и Josephs, цит. выше.

[2] Новые данные о чувствительности телефона, применяемого для измерения электропроводности, см. у Hausrath и Krüger, Helios **15**, № 49 (1909); Washburn и Parker, Zeitschr. Am. Chem. Soc. **39**, 235 (1917); Taylor и Acree, там же **38**, 2396, 196; Hall и Adams, там же **41**, 1515 (1919).

[3] См. Hall и Adams, цит. выше; R. Lorenz и H. Klauer, Z. anorg. Ch. **136**, 121 (1924); P. A. Thięssen, Z. Elektrochem. **30**, 473 (1924).

[4] Morgan и Hildburgh, J. Am. Chem. Soc. **22**, 304 (1907); Wolcott, Ann. Physik (4) **12**, 563 (1908); Pfleiderer, Z. Elektrochem. **19**, 925 (1913) и Staehlers Handb. d. Arbeitsmethoden, III, 2, 776 (1900); Frowein, Z. anorg. Ch. **110**, 116 (1920).

наиболее пригодны электронные лампы (см. схему гл. XVII, стр. 537). Выпрямителем может служить также термокрест[1] (см. гл. XIV, стр. 399), но в этом случае для того, чтобы не уменьшилась чувствительность установки, необходим зеркальный гальванометр или, по крайней мере, усилительная установка для постоянного тока. То же относится и к приборам, работающим при любом роде тока, например, к тепловым (см. гл. XIV, стр. 408). Схемы выпрямления, пропускающие ток только в одном направлении и препятствующие прохождению тока в другом, уменьшают, конечно, точность показаний (при симметричном токе — наполовину).

Непосредственное измерение помощью постоянного тока — зарядом и разрядом конденсатора или измерением падения напряжения в ограниченной части электролита (см. стр. 491) — также было испробовано, но оказалось, что достигаемая этими способами точность не велика.[2]

В качестве сопротивления сравнения служит обыкновенный магазин сопротивления. Если хотят ограничиться при измерениях только самым необходимым, то достаточно иметь сопротивления в 10, 100 и 1000 ом или, лучше, пользоваться предложенным Кольраушем набором в 10, 20, 70, 200, 700, 2000, 7000 ом. Однако, полный реостат до 10 000 или 20 000 ом представляет наибольшие преимущества. Лучшие из имеющихся в настоящее время в продаже наборов сопротивлений в большинстве случаев настолько хорошо выверены, что ошибка составляет меньше чем 0,001 ома, и для данных целей ею можно пренебречь. Относительно градуирования см. стр. 492 и след.

Проволочные сопротивления, намотанные на катушку, в той форме, в какой они почти исключительно сейчас применяются, не дают возможности измерять точно, если их величина превышает 1000 ом, потому что минимум в телефоне делается неотчетливым. Причину этого нужно большей частью искать в самоиндукции, однако эту последнюю можно при изготовлении сильно понизить, если наматывать сопротивления «бифилярно» таким образом, что проволока, начиная с середины, наматывается в две нитки, благодаря чему всюду параллельно располагаются токи, направленные в противоположные стороны, и таким образом они сами почти устраняют свое действие на расстоянии. Шаперон,[3] следуя Ф. Кольраушу, указал на то, что электростатическая емкость катушек сопротивления оказывает гораздо более вредное влияние, чем их самоиндукция. Он получал сопротивления, которые до 100 000 ом давали отчетливые минимумы, таким путем, что сопротивления он наматывал унифилярно, но притом таким образом, что в каждом следующем слое витков направление тока в обмотке оказывалось обратным предыдущему.

---

[1] См. G. Jander и O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstitration, Stuttgart, F. Enke, 1929 (см. также гл. XIV, стр. 399). Чувствительнее хорошие детекторы (см. гл. XVII). Без выпрямления телефон может быть заменен вибрационным гальванометром (см. стр. 494); но все эти замены не дают почти никаких преимуществ.

[2] E. Newbery, J. Chem. Soc. London **113**, 701 (1918); W. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1648 (1020); Potter, Proc. Roy. Soc. London (B) **84**, 266 (1911).

[3] Chaperon, C. R. **108**, 799 (1889). См. также K. W. Wagner и A. Wertheimer, Elektrotechn. Z. **14**, 613, 649 (1913).

Описанные на стр. 430 Фейснеровские сопротивления (лента манганина или константана на слюдяных кружках) тоже, повидимому, обладают малой электростатической емкостью при полном отсутствии самоиндукции. [1] Относительно компенсации емкости при помощи конденсатора см. ниже.

О т ч е т л и в о с т ь м и н и м у м а зависит в первую очередь от измеряемого сопротивления жидкости и от поверхности электродов. Минимум тем резче, чем больше сопротивление (до известного предела) и чем больше поверхность электродов. Для того, чтобы получать хорошие минимумы также и при сопротивлениях средней величины, надо электроды электролитически покрывать платиновой чернью.

П л а т и н и р о в а н и е э л е к т р о д о в производится путем элетролитического разложения раствора платиновой соли между обоими электродами. Жидкость для платинирования по Люммеру и Курльбауму состоит из раствора 3 г «хлорной платины» (платинохлористоводородной кислоты) и 0,02—0,03 г ацетата свинца в 100 г воды. Два аккумулятора соединяют последовательно (4 вольта) и регулируют силу тока так, чтобы образование газа происходило умеренно. Ток надо время от времени коммутировать с тем, чтобы каждый из обоих электродов служил попеременно то катодом, то анодом. [2] Общая продолжительность платинирования в первый раз должна равняться приблизительно 10—15 минутам; при повторном платинировании при электродах, уже покрытых платиновой чернью, в большинстве случаев достаточно 1—2 минут. Электроды перед платинированием должны быть хорошо вычищены; лучше всего для этой цели применять концентрированную серную кислоту с бихроматом калия. Электроды для сосудов Аррениуса (см. ниже) нужно платинировать в наклонном положении для того, чтобы газы могли улетучиваться, потому что в противном случае верхний электрод покрывается платиновой чернью неравномерно.

Платинированные описанным способом электроды поверхностью в n см^2 дают отчетливые минимумы при сопротивлениях в $\frac{75}{n}$ ом и выше и пригодные еще минимумы — при сопротивлениях, величиною приблизительно в $\frac{15}{n}$ ом и выше. [3] Для электродов, платинированных без прибавления ацетата свинца, соответственные числа равны $\frac{400}{n}$ и $\frac{80}{n}$ ом, для гладких платиновых электродов — $\frac{2500}{n}$ и $\frac{500}{n}$ ом.

Остатки раствора для платинирования очень прочно удерживаются на электродах. Чтобы удалить последний с электродов, их помещают в сосуд с разведенной серной кислотой и пропускают ток, при чем оба эле-

---

[1] О новой конструкции их см. J o n e s и J o s e p h s, цит. выше.

[2] Можно также включить оба электрода как катоды, применяя вспомогательный платиновый анод.

[3] Еще лучше электроды, которые электролитически покрыты палладиевой чернью $\left(\frac{25}{n}\right.$ и $\frac{5}{n}$ ом$\left.\right)$. Однако нельзя забывать, что на палладий действуют сильно окисляющие вещества — даже довольно сильно разбавленная, содержащая воздух соляная кислота. Лучше применять иридий. Ср. W e s t h a v e r, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 65 (1905).

ктрода, соединенные между собой, образуют катод, в то время как анодом служит третий — платиновый — электрод. Остатки жидкости, так же как адсорбированный хлор. при этом восстанавливаются, а образующуюся соляную кислоту можно отмыть сравнительно легко. Отмывание производится сначала в теплой воде, которую надо часто менять. Под конец отмывание производится водой для определения электропроводности в самом сосуде, в котором производятся измерения, и продолжается до тех пор, пока электропроводность вновь налитой воды в течение первых 5 минут не перестанет увеличиваться и пока две следующие друг за другом порции воды не будут показывать одинаковую электропроводность. Если платинированные электроды долгое время лежат на воздухе, они иногда начинают плохо смачиваться; этот недостаток можно устранить минимальным количеством спирта, повторным непродолжительным платинированием или электролитическим образованием водорода на электродах.

Платинированные электроды имеют тот недостаток, что они адсорбируют [1] кислоты и щелочи, что часто, особенно при очень разведенных растворах, может оказывать вредное влияние; в таких случаях следует предпочесть блестящие голые электроды. При ряде разведений поэтому (а также по другим причинам; см. дальше) рекомендуется начинать с наиболее разведенных растворов и предварительно омывать электроды соответственным раствором. Во всяком случае надо брать достаточно большой по отношению к поверхности электродов объем жидкостей и, часто возобновляя жидкость, следить за постоянством ее состава. Ср. напр. Кольрауш, [2] Шаллер. [3]

Сосуды для измерения сопротивлений делаются в большинстве случаев из стекла и снабжаются электродами из платины. Однако, в некоторых случаях применяются также платиновые сосуды [4] и электроды из других материалов. [5]

Форма и величина сосуда и электродов в значительной мере зависит от измеряемого сопротивления. Электролитические сопротивления ниже 10 ом и свыше 50 000 ом нельзя измерять без особых мер предосторожности.[6]

В большинстве случаев определения ведутся в разведенных растворах с большим сопротивлением; для таких растворов лучшей из всех оказалась схема установки, которую в существенных чертах дал Аррениус и которая в Лейпцигской лаборатории была подвергнута некоторым изменениям.

---

[1] Это было еще раз недавно проверено Kolthoff и Kameda [J. Am. Chem. Soc. 51, 2888 (1929)]. См. также ниже, стр. 508, прим. 2 и стр. 509, прим. 2.

[2] Wied. Ann. 26, 161 (1885).

[3] Schaller, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 503 (1898).

[4] Schaller, l. c. H. W. Foote, там же 33, 748 (1900).

[5] Calvert, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 528 (1901); Noyes и Coolidge, там же, 46, 323 (1903).

[6] Подробные исследования форм и конструкций сосудов для различных целей, особенно для точных измерений см. Washburn, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2431 (1916); Taylor и Acree, там же, стр. 2425; Washburn и Weiland, там же 40, 105 и след. (1918); Kraus и Parker, там же 44, 2422 (1922); Schlesinger и Reed, там же 41, 1727 (1919); Morgan и Lammert, там же 45, 1692 (1923). См. также Walden и Ulich; Jones и Josephs; O. Redlich.

Два круглых электрода (рис. 448), диаметром приблизительно в 2 см, из толстых платиновых пластинок, соединяются с короткими отростками из толстой платиновой проволоки. Эти отростки приклепывают и припаивают золотом. Отростки, в свою очередь, впаивают в стеклянные трубки при помощи легкоплавкого стекла (эмали) так, чтобы большая часть проволоки оказалась внутри трубок. Верхний электрод снабжен в соответственном месте отверстием, через которое пропускается одна из стеклянных трубок. Оба электрода устанавливаются параллельно друг к другу, на расстоянии одного сантиметра и в таком положении вмазываются в крышку из эбонита. Исследуемую жидкость наливают в тонкостенный стеклянный цилиндр, с плоским дном и такого размера в поперечнике, чтобы электроды свободно в нем помещались; постоянное положение электродов обеспечивается желобком на нижней поверхности крышки, который соответствует верхнему краю сосуда. Подводка к электродам осуществляется толстыми амальгамированными медными проволоками, которые втыкаются в стеклянные трубки и соединяются с платиновыми проволоками небольшим количеством налитой в трубку ртути. Если требуется сделать подряд много определений в пределах одних и тех же границ сопротивления, то часто бывает полезным сделать положение обоих электродов друг относительно друга постоянным, что осуществляется при помощи стеклянной смычки между трубками (ср. рис. 448) — например в виде стеклянной, вплавленной между трубками палочки из плавкого или, лучше, из иенского нормального стекла.

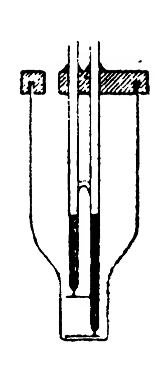


Рис. 448. Сосуд для измерения электропроводности по Аррениусу-Оствальду.

Объем жидкости в определенном сосуде должен быть постоянным, так как «электролитическая емкость» (или см. ниже) зависит от высоты наполнения (см. стр. 508).

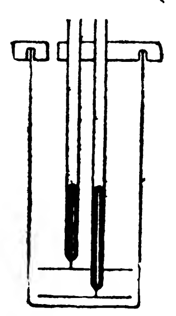


Рис. 449. Прежняя форма (Аррениуса).

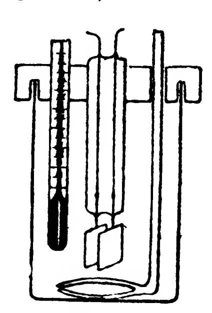


Рис. 450. Прежняя форма с мешалкой и термометром.

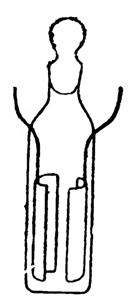


Рис. 451. Закрывающаяся модель для плохо-проводящих растворов.

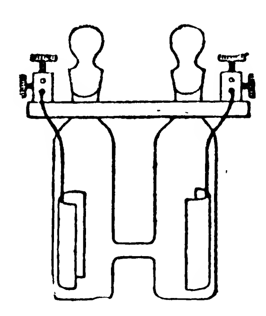


Рис. 452. То же — для растворов с хорошей электропроводностью.

Для жидкостей, лучше и хуже проводящих, следует применять сосуды разной формы.

Сосуды, показанные на рис. 448 до 451, служат для плохо проводящих жидкостей, на рис. 452 до 455 — для хорошо проводящих. На рис. 449

изображена форма сосуда, которую первоначально предложил Аррениус; остальные выработаны главным образом Кольраушем.

Для измерений при высоких температурах, особенно для расплавленных солей, служат сосуды из фарфора (ср. К. Арндт),[1] из твердого стекла или кварца (Р. Лоренц).[2] В связи с большой электропроводностью, в этом случае сосуды должны быть узкими, а расстояние между электродами — очень большим.

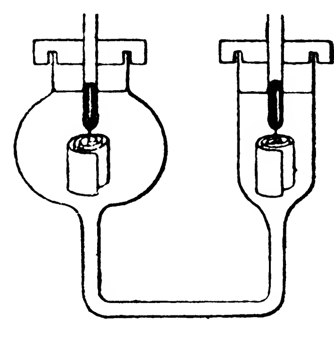


Рис. 453.

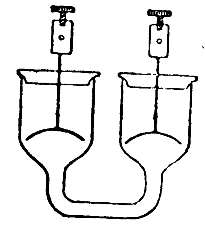


Рис. 454.

Формы сосудов для растворов с хорошей электропроводностью.

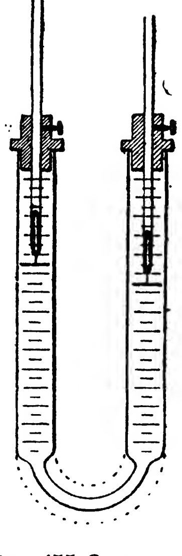


Рис. 455. Сосуд с меняющимся расстоянием между электродами (по Кольраушу).

Для того, чтобы в одном и том же сосуде можно было работать с различными жидкостями, часто очень удобно бывает иметь перемещаемые электроды и при том на измеримые расстояния. Такого рода сосуд (по Кольраушу) показан

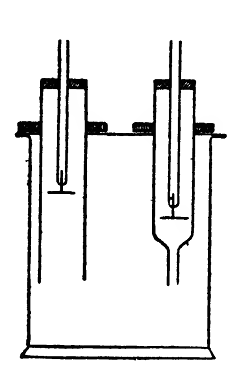


Рис. 456. Сосуд с перемещаемыми электродами (по Магнусу).

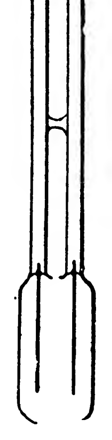


Рис. 457. Пипетка для измерения электропроводн., погружаемая в раствор.

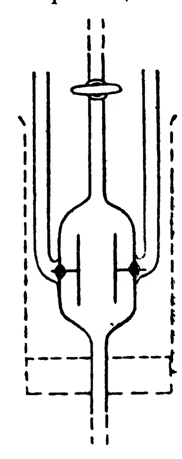


Рис. 458. Закрывающаяся пипетка.

[1] K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 337 (1906); **14**, 662 (1908).

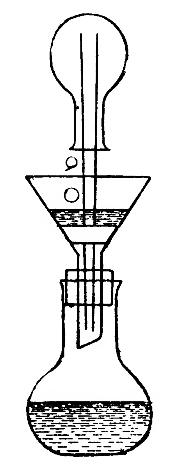
[2] P. Lorenz, Zeitschr. f. physik Chem. **59**, 17 (1907). Ср. затем Goodwin и Mailey, Phys. Rev. **25**, 469 (1907); **26**, 28 (1908); Goodwin и Kalmus, там же **27**, 322 (1908); H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chem. **78**, 1 (1911).

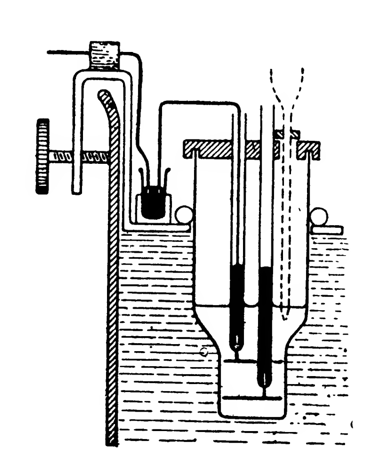
на рис. 455; в другом видоизменении, предложенном Магнусом,[1] — на рис. 456. Этот сосуд имеет трубки, которые можно сменять, и снабжен мешалкой и термометром (на рисунке опущены).

При работе со всеми сосудами, в которых электроды не соединены с сосудом в одно целое, а прикреплены к крышке, надо обращать внимание на то, чтобы относительное положение электродов и сосуда при всех измерениях оставалось неизменным. Поэтому крышку и сосуд снабжают метками, которые служат для того, чтобы можно было находить первоначальное положение. [Уровень жидкости при всех сравнительных измерениях должен оставаться приблизительно одним и тем же].

Можно проверить на специальном опыте, каково влияние, оказываемое такого рода источниками ошибок.

Для многих целей очень удобны погружаемые в жидкость электроды и электроды в виде пипетки (рис. 457 и 458). Первые непосредственно погружаются в измеряемый раствор; последние служат специально для измерений меняющихся на воздухе или летучих растворов, например, водных растворов при 100°.


Рис. 459. Установка для обработки посуды водяным паром.


Рие. 460. Схема укрепления сосудов в термостате.

Нужно также соблюдать известную осторожность при выборе стекла для сосуда сопротивления, потому что растворимость плохих стекол при большой чувствительности метода измерения электропроводности может явиться источником значительных ошибок.[2] Иенское посудное стекло оказывается лучшим для этой цели.

При обработке водяным паром стекло делается более стойким по отношению к действию на него растворителей. На колбу, в которой кипит вода, сначала насаживается воронка, к горлышку которой при помощи корковой пробки прикрепляется стеклянная трубка (рис. 459). На трубку насаживается отверстием вниз колба или сосуд, подлежащие обработке. Сконденсировавшийся пар стекает в воронку. Если его в воронке собралось слишком много, то надо, вынув пробку, спустить его в колбу (Абегг). Для этой цели иногда пользуются сифоном. Обработку паром в течение 10—15 минут можно считать совершенно достаточной; после этого сосуд сейчас же высушивают теплым воздухом. Стекло после такой обработки делается заметно лучше.

Сосуды для электропроводности укрепляются в термостате посред-

---

[1] Magnus, Verh. d. Deutsch. physik. Gesellsch. 8, 1 (1906).
[2] Kohlrausch, Wied. Ann. 44, 577 (1891).

ством особого рода держалок. При большом количестве измерений нужно употреблять саморегулируемый термостат; при непродолжительных опытах температуру можно поддерживать достаточно постоянной, подставляя время от времени маленькое пламя под большой сосуд с водой и, по мере надобности, подливая в него более холодную воду. Так как электропроводность увеличивается на каждый градус Цельсия приблизительно на 2%, то при более или менее точных измерениях надо температуру испытуемой жидкости определять с точностью до 0,05°. При больших сосудах для измерения электропроводности шарик термометра полезно погружать прямо в исследуемую жидкость (рис. 460).

Рис. 460 показывает способ укрепления сосуда для электропроводности — в данном случае сосуда, показанного на рис. 448 — в держалке. Он удерживается в отверстии держалки при помощи резинового кольца. Подводящие проволоки (из которых на рисунке видна только одна), ведут не прямо к электродам, потому что в таком случае были бы неизбежны смещения и порча электродов, но сначала они подводятся к ртутным чашечкам, к которым в свою очередь подведены толстые, с обоих концов хорошо амальгамированные медные проволоки от электродов. Эти медные проволоки целесообразно прочно вмазывать сургучом в трубки таким образом, чтобы их свободные концы при насаживании крышки сосуда с электродами непосредственно входили в ртутные чашечки.

Расположение приборов показано в схеме на рис. 440 (стр. 494). Соединение отдельных приборов установки в точках *a*, *b* и *c* должно осуществляться при помощи очень толстой медной проволоки. [1]

Самое измерение выполняется, если жидкости заготовлены заранее, очень быстро. Если требуется измерить электропроводность одного и того же вещества в различных разведениях, то это разведение производят проще всего в самом сосуде для измерения сопротивления таким путем, что точно известное количество имеющегося раствора удаляют при помощи пипетки и заменяют водой, которую предварительно нагревают в термостате до температуры опыта (см. ниже). Если же требуется измерить целый ряд жидкостей, то сосуды, в которых они сохраняются, заблаговременно помещают в термостат для того, чтобы не терять времени на выравнивание температуры.

Телефон обыкновенно не показывает абсолютно резкого минимума на какой-нибудь определенной точке; обычно, однако, перемещая контакт взад и вперед, можно очень легко определить две близко лежащие точки (отстоящие друг от друга на 0,5—2 мм), начиная с которых звук одинаково отчетливо усиливается. Середина между этими двумя точками, которую можно определить по мышечному ощущению, и есть искомое место. После некоторого упражнения эта точка легко поддается установке в пределах до 0,2—0,3 миллиметра, особенно если установку повторить несколько раз подряд, не глядя при этом на контакт. Затем определяют то же самое сопротивление, применяя другие части реостата, при чем сейчас же выявляются некоторые грубые ошибки и, кроме того, удается установить величину ошибки.

Ошибка на установку минимума оказывает на результат измерений тем меньшее влияние, чем меньше длины проволок направо и налево от

[1] Сопротивление ее, при диаметре в 1 мм, равно приблизительно 0,02 ома на метр.

контакта отличаются друг от друга; так перемещение контакта в середине измерительного мостика на 1 миллиметр отвечает изменению соответственной электропроводности на 0,4%; при указанной выше точности установки мы получим, таким образом, определение электропроводности с точностью до 0,1% — точность, которая для обычных определений является совершенно удовлетворительной. С другой стороны, минимум вообще тем резче, чем ближе подвижной контакт расположен к концам измерительной проволоки. Поэтому полезно вводить такие сопротивления, чтобы положение нуля находилось приблизительно между отметками 300 и 700 мм на измерительной проволоке.

Грубые ошибки—сильная поляризация электродов, электростатическая емкость при больших сопротивлениях, плохая смачиваемость электродов — сами по себе проявляются в очень сильно размытом минимуме. Иногда в таких случаях полезно наново платинировать электроды (ср. стр. 501). В других случаях приходится включать конденсатор параллельно к сосуду для измерения сопротивления или к реостату (Кольрауш). Конденсатор переменной емкости можно приготовить своими силами из двух металлических пластин, оклеенных парафинированной бумагой, которые по мере надобности могут быть сдвигаемы друг над другом в большей или меньшей степени. К какой именно ветви должен быть включен конденсатор, — узнается эмпирически, по улучшению или по ухудшению минимума. Более удобным в употреблении является штепсельный конденсатор. Ср. Кольрауш, [1] Нернст. [2]

Если сопротивление в продолжение самого измерения уменьшается, то мы большей частью имеем дело с разогреванием электролита током. [3] В таких случаях ток включают непосредственно перед самым измерением, и измерение производят возможно быстрее. Можно также ослабить переменные токи, исходящие из индуктора, включая большое сопротивление. Для ослабления тока часто выгоднее соединять полюса индукционной катушки через сопротивление.

Точность. Удельная и молекулярная (см. ниже) электропроводности растворов средней концентрации в обратных омах могут быть определяемы при средней тщательности работы с точностью, равной приблизительно ± 0,3%. Однако, легко могут возникать ошибки и до 1%. Температуру поэтому следует определять с точностью примерно до 0,05°, состав раствора и жидкости для сравнения (см. ниже) — до 1—2%.

Измерения относительные легко могут быть выполнены с точностью в два раза большей. Еще более точные измерения требуют исключительной тщательности в работе, особенно при разведенных растворах.

Главные затруднения при точных измерениях лежат не в электрическом методе, а в определении концентрации раствора и в чистоте его (см. ниже, стр. 519, 523 и сл.).

Очень разведенные растворы и очень большие сопротивления требуют целого ряда мер предосторожности. Помимо только что упомянутых условий (изменения во времени, чувствительность показаний и т. д.), особое значение приобретают еще

[1] F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56, 177 (1895).
[2] W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 642 (1895).
[3] Изменение, протекающее во времени, может быть, разумеется, вызвано разложением.

поляризация электродов, чистота растворов и растворителя,[1] адсорбция[2] на стенках сосуда или на электродах.

Измерения при высоких температурах и под давлением можно наладить на основании тех же самых принципов, но измерительный прибор должен быть при этом, разумеется, помещен в какое-нибудь предохранительное приспособление, напр. бомбу (ср. главу VIII).[3]

Определение молекулярной электропроводности. Электропроводность электролита обычно выражается в виде молекулярной электропроводности. Под последней разумеют электропроводность, которую имеет 1 моль электролита, если это количество его помещено между двумя электродами, удаленными друг от друга на расстояние одного сантиметра. При работе с растворами надо брать количество раствора, в котором растворен один моль электролита. Если, следовательно, $\varkappa$ удельная электропроводность, т. е. обратная величина сопротивления призмы (столба жидкости), длиной в 1 см, между двумя противолежащими поверхностями в 1 см^2, то молекулярная электропроводность μ равна $\varkappa\varphi$ или $1000\,\varkappa v$, где φ — есть выраженный в кубических сантиметрах, а v в литрах — объем одного моля электролита или его молярный объем.

В сосуде, которым обыкновенно пользуются при определении электропроводности, между электродами находится иной объем жидкости, и измеряемая в таком сосуде электропроводность стоит к удельной электропроводности в определенном отношении, зависящем только от формы и величины сосуда и электродов. Числовой множитель C, который приводит наблюденную электропроводность к истинной, называют по Кольраушу емкостью сопротивления сосуда.

Экспериментально C лучше всего определяется при помощи жидкости с известной удельной электропроводностью. Если, например, две различные жидкости удельных электропроводностей $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ измеряются в одном и том же сосуде, то измеренные сопротивления относятся между собой обратно пропорционально удельным электропроводностям: $\frac{W_1}{W_2} = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$ или

$$W_1\varkappa_1 = W_2\varkappa_2 = C$$

Если определить сопротивление W_2, которое обнаруживает в сосуде жидкость известной $\varkappa_2$, то можно тем самым узнать произведение и вычислить неизвестную удельную электропроводность $\varkappa_1$ из измеренного сопротивления W_1 по уравнению $\varkappa_1 = \frac{1}{W_1}(W_2\varkappa_2)$. Произведение $W_2\varkappa_2$ есть множитель, входящий во все измерения: емкость сопротивления C сосуда. Эту величину можно, таким образом, рассматривать, как сопротивление, которое дала бы в нем жидкость с удельной электропровод-

---

[1] Ср. Kohlrausch и сотрудники, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt и цит. на стр. 502 исследования Washburn, Acree, Kraus, Walden и др.

[2] Weiland, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 131 (1918); Parker, там же **45**, 1366 (1923). См. также стр. 502, прим. 6.

[3] Ср., напр., Noyes и Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 373 (1903); F. M. Jaeger, Ausführung exakter physikochem. Messungen bei hohen Temperaturen 1913; Walden и Ulich, Zeitschr. f. physik. Chem. **106**, 49 (1922).

ностью, равной единице, или как такую удельную электропроводность, какой должна была бы обладать жидкость для того, чтобы в этом сосуде иметь сопротивление в 1 ом.

По позднейшим исследованиям, [1] это соотношение в действительности не вполне точно. Если измеряют две жидкости в двух сосудах, то их сопротивления должны иметь отношение $W_1 : W_2 = W_1' : W_2'$, так как их удельные электропроводности $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$, естественно, не зависят от условий опыта. Оказалось, однако, что это соотношение может колебаться на несколько десятых процента—в зависимости от формы сосудов, от рода и концентрации электролитов. Причина этого явления может заключаться лишь в том, что при сравнительных измерениях не соблюдалась необходимая точность условий, но пока неизвестно, следует ли эти последние отнести за счет неправильностей в схеме измерений или за счет химических изменений растворов (различная адсорбция). [2] При измерениях, ошибки которых не должны превышать 0,2%, необходимо учитывать это обстоятельство. Если приходится работать с несколькими сосудами, например, вследствие очень различных значений $\varkappa$ в ряде разбавлений одного и того же электролита, то необходимо градуировать каждый из сосудов одним и тем же раствором, удельная электропроводность которого не сильно отличается от $\varkappa$ испытуемой жидкости (не больше чем 1 : 10). [3]

В качестве жидкостей сравнения служат растворы, которые легко можно изготовить с достаточной точностью; удельная электропроводность их должна быть достаточно хорошо известна. Наиболее подходящими являются растворы хлористого калия. Если раствор содержит при 18° 74,58 г KCl (следовательно 74,55 г, отвешенных на воздухе при помощи латунных разновесок) в v литрах, то его удельная электропроводность в обратных омах на каждый сантиметр призмы [4] равна:

	$v = 1$	10	50	100
$t =$ 0°	$\varkappa = 0{,}0654$	0,00716	0,001522	0,000776
10°	0,0832	0,00934	0,001996	0,001019
18°	0,0983	0,01120	0,002399	0,001224
25°	0,1118	0,01289	0,002768	0,001412

В большинстве случаев можно употреблять продажный «химически чистый» хлористый калий. Для большей уверенности его можно очистить, частично осаждая его спиртом из водного раствора. Перед взвешиванием

[1] Kohlrausch и Maltby, Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt, **3**, 162, 173 (1900); Ch. Kraus и H. C. Parker, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2422 (1922); Taylor и Acree, там же **38**, 2421 (1916); H. C. Parker, там же **45**, 1366, 2017 (1923); M. Randall и G. N. Scott, там же **49**, 636 (1927); O. Redlich, Z. physikal. Ch. **136**, 331 (1928.)

[2] Несомненно, что адсорбция на электродах может быть заметной (см. цитату у O. Redlich и выше, стр. 502 и 508). Поскольку адсорбция изменяет концентрацию, необходимо устранять ее действие повторным ополаскиванием электродов раствором, но возможно, что различное покрытие электродов различными электролитами также ведет к различным значениям поляризации.

[3] Washburn, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2431 (1916); Schlesinger и Reed, там же **41**, 1727 (1919); Randall и Scott, там же **49**, 636 (1927); F. A. Smith, там же **49**, 2167 (1927).

[4] При очень точных измерениях нужно к значениям для $^1/_{50}$ н. и $^1/_{100}$ н. KCl прибавить еще удельную электропроводность взятой для измерений воды.

Таблица для вычисления отношения $\frac{a}{b}$ при проволоке длиной в 1000 миллиметров

$\frac{a}{1000-a}$ для значений $a=1$ до $a=999$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0,0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0235	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0373	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0,1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1792	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0,2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0,3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0,4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0,5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0,6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0,7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8[illegible]18	8051	8083	8116	8149
45	0,8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	0,9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1,000	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,024	1,028	1,033	1,037
51	1,041	1,045	1,049	1,053	1,058	1,062	1,066	1,070	1,075	1,079
52	1,083	1,088	1,092	1,096	1,101	1,105	1,110	1,114	1,119	1,123
53	1,128	1,132	1,137	1,141	1,146	1,151	1,155	1,160	1,165	1,169
54	1,174	1,179	1,183	1,188	1,193	1,198	1,203	1,208	1,212	1,217
55	1,222	1,227	1,232	1,237	1,242	1,247	1,252	1,257	1,262	1,268
56	1,273	1,278	1,283	1,288	1,294	1,299	1,304	1,309	1,315	1,320
57	1,326	1,331	1,336	1,342	1,347	1,353	1,358	1,364	1,370	1,375
58	1,381	1,387	1,392	1,398	1,404	1,410	1,415	1,421	1,427	1,433
59	1,439	1,445	1,451	1,457	1,463	1,469	1,475	1,481	1,488	1,494
60	1,500	1,506	1,513	1,519	1,525	1,532	1,538	1,545	1,551	1,558
61	1,564	1,571	1,577	1,584	1,591	1,597	1,604	1,611	1,618	1,625
62	1,632	1,639	1,646	1,653	1,660	1,667	1,674	1,681	1,688	1,69[illegible]
63	1,703	1,710	1,717	1,725	1,732	1,740	1,747	1,755	1,762	1,770
64	1,778	1,786	1,793	1,801	1,809	1,817	1,825	1,833	1,841	1,849
65	1,857	1,865	1,874	1,882	1,890	1,899	1,907	1,915	1,924	1,933
66	1,941	1,950	1,959	1,967	1,976	1,985	1,994	2,003	2,012	2,021
67	2,030	2,040	2,049	2,058	2,067	2,077	2,086	2,096	2,106	2,115
68	2,125	2,135	2,145	2,155	2,165	2,175	2,185	2,195	2,205	2,215
69	2,226	2,236	2,247	2,257	2,268	2,279	2,289	2,300	2,311	2 322
70	2,333	2,344	2,356	2,367	2,378	2,390	2,401	2,413	2,425	2,436
71	2,448	2,460	2,472	2,484	2,497	2,509	2,521	2,534	2,546	2,559
72	2,571	2,584	2,597	2,610	2,623	2,636	2,650	2,663	2,676	2,690
73	2,704	2,717	2,731	2,745	2,759	2,774	2,788	2,802	2,817	2 831
74	2,846	2,861	2,876	2,891	2,906	2,922	2,937	2,953	2,968	2,984
75	3,000	3,016	3,032	3,049	3,065	3,082	3,098	3,115	3,132	3,149
76	3,167	3,184	3,202	3,219	3,237	3,255	3,274	3,292	3,310	3,329
77	3,348	3,367	3,386	3,405	3,425	3,444	3,464	3,484	3,505	3,525
78	3,545	3,566	3,587	3,608	3,630	3,651	3,673	3,695	3,717	3,739
79	3,762	3,785	3,808	3,831	3,[illegible]54	3,878	3,902	3,926	3,950	3,975
80	4,000	4,025	4,051	4,076	4,102	4,128	4,155	4,181	4,208	4,236
81	4,263	4,291	4,319	4,348	4,376	4,405	4,435	4,465	4,495	4,[illegible]25
82	4,556	4,587	4,618	4,650	4,682	4,714	4,747	4,780	4,814	4,848
83	4,882	4,917	4,952	4,988	5,024	5,061	5,098	5,135	5,173	5,211
84	5,250	5,289	5,329	5,369	5,410	5,452	5,494	5,536	5,579	5,623
85	5,667	5,711	5,757	5,803	5,849	5,897	5,944	5,993	6,042	6,092
86	6,143	6,194	6,246	6,299	6,353	6,407	6,463	6,519	6,576	6,634
87	6,692	6,752	6,813	6,874	6,937	7,000	7,065	7,130	7,197	7,264
88	7,333	7,403	7,475	7,547	7,621	7,696	7,772	7,850	7,929	8,009
89	8,091	8,174	8,259	8,346	8,434	8,524	8,615	8,709	8,804	8,901

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	9,000	9,101	9,204	9,309	9,417	9,526	9,638	9,753	9,870	9,989
91	10,11	10,33	10,36	10,49	10,63	10,[illegible]7	10,90	11,05	11,20	11,35
92	11,50	11,66	11,82	11,99	12,16	12,33	12,51	12,70	12,89	13,0[illegible]
93	13,29	13,49	13,71	13,93	14,15	14,38	14,63	14,87	15,13	15,39
94	15,67	15,95	16,24	16,54	16,86	17,18	17,52	17,87	18,23	18,61
95	19,00	19,41	19,83	20,28	20,74	21,22	21,73	22,26	22,31	23,39
96	24,00	24,64	25,32	26,03	26,78	27,57	28,41	29,30	30,25	31,26
97	32,33	33,48	34,71	36,04	37,46	39,00	40,67	42,48	44,45	46,62
98	49,00	51,6	54,6	57,8	61,5	65,7	70,4	75,9	82,3	89,9
99	99,00	110	124	142	166	199	249	332	499	999

его следует обезвоживать легким прокаливанием. Измерения производят повторно, беря каждый раз новые порции соли.

Емкость сопротивления сосуда, состоящего из стекла и платины, уменьшается при повышении температуры на 100° только на 1‰, и потому ее можно считать практически независящей от температуры. Гораздо более опасным является изменение положения электродов одного относительно другого, что может быть вызвано случайными толчками, сотрясением и пр. В результате могут возникнуть изменения в несколько процентов. Емкость сопротивления сосуда должна быть поэтому непременно время от времени определяема наново. Количества жидкости, так же как положение подвижных электродов в сосуде, должны быть при всех измерениях точно такими же, как и при определении емкости (ср. стр. 509).

Нельзя упускать из виду, что единицы, в которых определяется удельная и молярная электропроводности, не зависят от тех единиц, по которым разделен реостат; при этом предполагается однако, что измерения и определения емкости сопротивления производятся с одним и тем же набором сопротивления. Единицы, в которых выражаются результаты измерений, зависят исключительно от численного значения, которое принимается для удельной электропроводности жидкости сравнения.

Если на схеме, данной на рис. 440, исправленную длину проволоки ad обозначить через a и bd—через b, то сопротивление наполненного сосуда W (если R—присоединенное сопротивление реостата) будет равно $W = R\frac{a}{b}$; отсюда удельная электропроводность

$$\varkappa = \frac{C}{W} = C\frac{a}{b \cdot R},$$

а молярная

$$\mu = \varphi \cdot \varkappa = \frac{\varphi \cdot C \cdot a}{R \cdot b}$$

Вычисление $\varkappa$ и μ, как видно, очень упрощается, если R будет кратным величины C.

Наряду с молярной электропроводностью, отнесенной на граммолекулу, очень часто употребляется э к в и в а л е н т н а я э л е к т р о п р о в о д н о с т ь λ. Она выводится из молярной путем деления на валентность, которая у кислот соответствует их основности, у оснований—их кислотности, а у солей равна максимальному числу имеющихся в формуле кислых или основных валентностей. Так, например, эквивалентная

электропроводность нитрата натрия, $NaNO_3$, равна молярной; хлорида бария, $BaCl_2$,— половине молярной; сульфата алюминия, $Al_2(SO_4)_3$, — одной шестой значения молярной. Таблицу для вычисления отношения $\frac{a}{b}$ см. на стр. 510—512.

Степень диссоциации и константа диссоциации. По Аррениусу [1] степень диссоциации, т. е. часть α растворенного электролита, распавшаяся на ионы, равна отношению молярной электропроводности μ при данном разведении v к предельной величине молярной электропроводности μ_0 при бесконечном разведении, следовательно $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_0}$. Относительно вычисления степени диссоциации в смесях солей ср. Мак-Грегор, [2] Аррениус. [3]

Для умеренно диссоциированных бинарных электролитов и, особенно, для очень многих кислот изменение степени диссоциации, соотв. молярной электропроводности, с разведением можно выразить следующей формулой:[4]

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_0}\right)^2}{1-\frac{\mu_v}{\mu_0}} = \frac{\mu^2_v}{\mu_0(\mu_0-\mu_v)} = k \cdot v = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

или также через концентрации C в моль/л: $k = C\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$, где v — молярный объем, k — константа. [5]

Так как эта константа k находится в тесной зависимости от строения кислоты и является численным выражением для «силы» кислоты, то определение ее представляет значительный интерес. Слабые многоосновные кислоты отщепляют сначала только один ион водорода, т. е. ведут себя сначала, в противоположность данной выше зависимости, как одноосновные кислоты.

Величина μ_v определяется, как было указано в начале предыдущего отдела; об определении μ_0 см. следующий отдел.

Объем v обычно выражают в литрах.

Для выражения степени диссоциации кислот третичных и высшей основности (например, малоновой кислоты) эта формула должна быть, разумеется, заменена соответственно более сложной, в которой дано столько коэффициентов k, сколько имеется степеней диссоциации.

Диссоциация очень сильных электролитов обычно не укладывается в формулы. Подробности относительно этого можно найти в обширной литературе об аномалиях сильных электролитов. [6]

---

[1] S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 631 (1887); там же **37**, 315 (1901).

[2] Mac Gregor, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 529 (1900).

[3] Arrhenius, там же **31**, 197 (1899).

[4] Аналогичные, чисто эмпирические формулы для сильно диссоциированных электролитов см.: Bancroft, Z. physik. Chem. **31**, 188 (1899); здесь цитируются работы Storch, Rudolphi, van't Hoff, Kohlrausch. См. далее Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. **1900**, 1002; Noyes и Coolidge, Z. physikal. Chem. **46**, 366 (1904); Barmwater, там же **28**, 134, 428 (1899).

[5] Многочисленные значения k для различных кислот см. в 5-м издании справочника Landolt-Börnstein.

[6] Обзор литературы см. P. Walden, Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft 1924); E. Hückel, Erg. d. exakt. Naturw. **3**, 199 (1924); W. Orthmann, там же **6**, 155 (1927); А. И. Бродский, Современная теория электролитов, ОНТИ, Лен. Отд. ГХТИ (1934).

В новых теоретических работах, относящихся к этим случаям, часто k принимается за предельное значение, которое нужно было бы ожидать при бесконечном разведении и которое нужно экстраполировать из хода кривой, изображающей k, как функцию v. При этом способе, как и вообще при определении абсолютного значения k из закона разведения, надо принимать во внимание, что существенную роль играет величина, принятая для μ_0 (см. ниже стр. 516).

Если, наоборот, зная постоянную диссоциации k, необходимо вычислить степень диссоциации a для какой-либо определенной концентрации C,— случай довольно частый, — то формула будет иметь вид: [1]

$$a = \frac{k}{2C}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4C}{k}}\right)$$

Для очень слабых электролитов можно довольствоваться приближенной формулой

$$a = \sqrt{\frac{k}{C}}$$

Величина k — заметно зависит от температуры. Значения ее для часто встречающихся веществ при 25° следующие: [2] аммиак $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, сероводород $7 \cdot 10^{-8}$, сернистая кислота $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ (1-я ступень), $5 \cdot 10^{-6}$ (2-я ступень), янтарная кислота $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ (1-я ступень), уксусная кислота $1{,}86 \cdot 10^{-5}$, монохлоруксусная кислота $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, дихлоруксусная кислота $5{,}1 \cdot 10^{-2}$, щавелевая кислота $5{,}9 \cdot 10^{-2}$ (1-я ступень), $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ (2-я ступень), винная кислота $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ (1-я ступень), $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ (2-я ступень), угольная кислота $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ (1-я ступень), $6 \cdot 10^{-11}$ (2-я ступень).

При практическом осуществлении такого рода определений измеряется молярная электропроводность не только одного единственного раствора, но молярная электропроводность целого ряда разведений. Если желательно эти разведения приготовить в самом сосуде для сопротивления, то для этой цели лучше всего пригодна форма, данная на рис. 448, стр. 503.

Пользуясь титрованным раствором барита (см. дальше, гл. «Химическая динамика»), определяют содержание исследуемой кислоты в данном разбавленном растворе. Раствор должен содержать не больше чем $^1/_{10}$ моля на литр; лучше всего округлить разведение. В водяную баню с прибором

---

[1] Ниже $\frac{C}{k} = 0{,}2$, т.-е, $a > 0{,}86$, можно вычислять быстро и точно по следующей приближенной формуле:

$$1 - a = \frac{C}{k} - 2\left(\frac{C}{k}\right)^2 + 5\left(\frac{C}{k}\right)^3 \ldots$$

в особенности ниже $\frac{C}{k} = 0{,}1$, где достаточно линейного члена.

Выше $\frac{C}{k} = 0{,}2$ ряд сходится слишком медленно.

[2] Исчерпывающие сведения у Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5 изд., 1923.

для определения электропроводности помещают небольшое количество (100—200 см³) «воды для электропроводности» (см. дальше) в колбочке, «выпаренной» по способу, описанному на стр. 505, для того чтобы вода предварительно нагрелась до 25°; затем отмеривают 20 см³ тоже подогретого раствора кислоты в сухой сосуд для измерения сопротивления. Установив сухие электроды, [1] надо подождать приблизительно пять минут, пока раствор не примет температуру бани. За это время определяют, какое сопротивление надо ввести, чтобы подвижный контакт находился примерно посередине мостика, и затем, достигнув выравнивания температуры, производят измерение.

После этого особой пипеткой, калиброванной на «набирание жидкости», удаляют 10 см³ раствора кислоты из сосуда для измерения электропроводности, а пипеткой, градуированной на «выливание», вносят в сосуд 10 см³ предварительно нагретой воды. Тщательно перемешав жидкость (осторожно!), двигая электроды, приблизительно через три минуты делают новый отсчет. При этом надо обращать внимание на то, чтобы пузырьки воздуха не попали между электродами. Затем снова удаляют первой пипеткой из сосуда 10 см³ раствора и заменяют их 10 см³ воды при помощи второй пипетки, после чего следует новое определение, и т. д. Так продолжают поступать до тех пор, пока раствор не сделается слабее, чем один моль на 1000 литров, — разведение, при котором точные измерения уже больше невозможны. Вливание и выливание жидкости пипеткой можно производить, не вынимая сосуд для определения электропроводности из держалки. Для этой цели крышечку снабжают особым отверстием, через которое можно вводить пипетку. Для того, чтобы конец пипетки не касался электродов, что может привести к грубым ошибкам, на нее насаживают каучуковую или корковую трубочку. Трубочка упирается в край отверстия, через которое вводится пипетка (ср. рис. 448, стр. 505).

Одну из двух пипеток, необходимых при таком способе разведения растворов, следует употреблять и с к л ю ч и т е л ь н о для воды, избегая этим малейших загрязнений. Обе пипетки должны быть тщательно выверены взвешиванием с тем, чтобы пипетка, предназначенная для воды, выпускала бы при вытекании точно 10 см³ воды, а другая, после того как она в течение приблизительно 5 мин. простоит на фильтровальной бумаге, при насасывании до метки набирала бы ровно 10 см³.

Пипетка «для выливания» приготовляется по способу, который указан на стр. 174. Совершенно так же можно градуировать пипетку «для набирания»: пипетку наполняют доверху, насасывая в нее жидкость, затем жидкости дают вытечь, выдувают пипетку и оставляют стоять на фильтровальной бумаге в течение 5 мин. Этой «сухой» пипеткой набирают из отвешенного в стаканчике для взвешивания количества воды около 20 см³ до нижней метки, а затем, повторяя эту манипуляцию, — до верхней метки. Количество воды, взятое в пипетку, определяют по потере веса воды в стаканчике. Вычисление точного положения метки производится по способу, указанному на стр. 174.

Проверяются пипетки таким образом: из тарированного стаканчика

---

[1] Хорошо отмытые электроды высушивают осторожным прикосновением к к р а я м электродов фильтровальной бумагой.

с водой воду несколько раз отбирают соответственной пипеткой и столько же раз доливают снова из пипетки для выливания; вес должен оставаться неизменным в пределах 1—2 сантиграммов.

Существенным является точное совпадение выливаемого и набираемого количества жидкости в пипетках, а не абсолютная величина объемов последних.

Вследствие значительного влияния, которое оказывает на электропроводность разбавленных растворов углекислота, выдувание последней капли из пипетки для выливания в сосуд для электропроводности следует производить при помощи резинового баллона; если выдувают ртом, то на пипетку надо надеть трубочку с натронной известью. Проще метод, описанный на стр. 173, заключающийся в нагревании расширенной части пипетки рукой.

При точных измерениях надо действовать в обратном порядке. К известному объему воды или разбавленного раствора, находящемуся в сосуде для электропроводности, прибавляют с помощью маленькой точной пипетки (см. Кольрауш и Мальтби [1]) или бюретки (ср. стр. 179) концентрированный раствор. Последний полученный таким путем раствор следует для контроля проанализировать, если имеется в распоряжении подходящий для этого метод. При вычислении концентрации надо принимать во внимание изменение плотности. О другом способе разведения см. Вальден и Центнершвер. [2]

Определение предельного значения молярной электропроводности. Предельное значение молярной электропроводности, разумеется, никогда не может быть достигнуто экспериментально; его всегда выводят путем экстраполирования. Более или менее точно это можно провести только у нейтральных щелочных солей сильных одноосновных кислот. Однако и здесь работа с большими разведениями, вследствие большого влияния малейших загрязнений воды, представляет значительные трудности. Поэтому гораздо лучше предельное значение экстраполировать графически или численно из измерений, проведенных с умеренно разведенными растворами.

Способы, предложенные для этой цели, обоснованы в теоретическом отношении различно и дают также различные результаты. Принимая [3] пригодность закона разведения (стр. 513), можно k и μ_0 для каждых двух концентраций рассматривать, как неизвестные. В таком случае мы имеем (ср. выше):

$$\frac{C_1\mu_1^2 - C_2\mu_2^2}{\mu_2 - \mu_1} = k\mu_0 \text{ и отсюда } \mu_0 = \frac{C_1\mu_1^2}{k\,\mu_0} + \mu_1 = \frac{C_2\mu_2^2}{k\mu_0} + \mu_2$$

Если для ряда концентрационных пар получается постоянство $k\mu_0$ и, следовательно, совпадающие значения как для k, так и для μ_0, то отсюда можно заключить, что эти значения как раз и будут правильными. Между тем — именно при достаточно высоких степенях диссоциации и разбавлениях — влияние ошибки очень значительно, благодаря чему вопрос о том, являются ли k и μ_0 постоянными, не может быть решен с уверенностью.

[1] Kohlrausch и Maltby, Abh. d. Reichsanstalt III, 151.
[2] Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 517 (1902).
[3] Ср., например, Müller и Rohmann, C. R. 156, 1889 (1913) и 157, 400 (1913).

Аналогичный способ [1] основывается на проверке того, какое значение μ_0 дает кривая k, которая не показывает ни максимума, ни минимума и постепенно при $v = 0$ переходит в постоянную. Так, например, для иодной кислоты из измеренных при 25° электропроводностей [2] были вычислены следующие величины:

$C \cdot 10^3$	μ	$\mu_0 = 389{,}5$	$= 389{,}2$	$= 389{,}8$
0,0963	389,0	$k = 0{,}071$	0,21	0,042
0,1683	388,6	0,067	0,11	0,050
0,2863	388,0	0,073	0,095	0,058
0,4652	387,0	0,070	0,081	0,062
0,7106	385,8	0,072	0,079	0,066
1,0234	384,3	0,074	0,079	0,069
1,528	282,3	0,079	0,083	0,076
2,103	380,1	0,082	0,086	0,080

Последний столбец показывает непрерывное нарастание k; предпоследний — минимум; столбец для $\mu = 389{,}5$ дает приблизительно постоянные значения k, поэтому как раз это значение и нужно выбрать.

Другие способы тоже основываются на классическом законе разведения или на законе, модифицированном на основании позднейших теоретических воззрений, [3] и дают предельное значение для k путем экстраполяции до $C = 0$.

Кроме того, в настоящее время часто пользуются так называемым законом кубичного и квадратного корней Ф. Кольрауша. Согласно первому, [4] у сильных бинарных электролитов ($\mu_0 - \mu$) пропорционально корню кубичному из концентрации; согласно второму — пропорционально квадратному корню.

Первый закон применим для относительно высоких концентраций, но не пригоден для экстраполяции μ_0. Второй закон получил свое подтверждение в теории Дебая и Хюккеля [5] и применяется сейчас, поэтому, для вычисления величины μ_0. Для слабых электролитов этот закон, как и прочие из приведенных выше формул, не приложим, так как при еще измеримых разбавлениях диссоциация таких растворов слишком отличается от ее предельного значения.

Затем сюда относится и так называемое правило Оствальд-Вальден-Бредига, [6] согласно которому эквивалентная электропроводность λ сильного электролита и ее предельное значение λ_0 стоят в отношении: $\lambda_0 - \lambda_v = m \cdot A$, где m — произведение валентностей (например, $1 \times 2 = 2$ для сульфата калия; $3 \times 2 = 6$ для сульфата лантана) и A — константа, которая зависит от разведения и не зависит от при-

---

[1] Washburn, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 50 (1918); Kraus и Parker там же **44**, 2439 (1922).

[2] Kraus и Parker, l. c.

[3] Например, Kraus и Bray, Journ. Am. Chem. Soc. **35**, 1315, 1407 (1913); Bates, там же **35**, 512 (1913); Bjerrum, Debye, Hückel, P. Hertz и др.: все они цитированы у Вальдена (см. стр. 513, прим. 6).

[4] Ср. Вальден, предыдущее примечание.

[5] Physikal. Z. **24**, 305 (1923).

[6] Ср. Вальден, l. c.

роды вещества и для водных растворов при 25° имеет следующие значения: [1]

v	32	64	128	256	512	1024
A	(13)	(10)	8	6	4	2,5

Предпосылкой для этих способов является, разумеется, сильная диссоциация в соответственных разведениях и отсутствие гидролиза (см. дальше). В принципе они все, быть может за исключением одного лишь последнего правила, практически приблизительно равноценны, а в теоретическом отношении вряд ли какому-либо из них можно отдать предпочтение. То обстоятельство, что сделанные на основании их выводы не совпадают между собой, не дает еще права судить о правильности какого-либо одного и ошибочности другого способа.

Если бы можно было знать совершенно точно «подвижность» одного из ионов, то число переноса n этого иона при большом разведении (см. гл. XVIII) дало бы сейчас же μ_0, так как оно стоит к μ_0 в отношении $u = n\,\mu_0$. Возможности независимого определения u, правда, не существует. Однако в некоторых случаях достаточно знать значения μ_0, полученные на основании одного из данных выше способов, чтобы вычислить из них подвижности соответственных ионов и вместе с тем — предельные значения для таких электролитов, которые, вследствие гидролиза или слабой диссоциации, не поддаются непосредственному определению (например, для ацетата аммония при помощи ацетата натрия и хлорида аммония).

Таким путем, именно при помощи чисел переноса и предельных значений электропроводности, получены следующие величины подвижности ионов при бесконечном разведении. [2]

(Числа, заключенные в скобки, указывают размер возможной неточности.)

	H	K	Na	Ag	OH	NO_3	Cl	SO_4
18°	313	64,3	42,8	54,0	174	62,0	65,2	67
	(0,5)	(0,1)	(0,2)	(0,2)	>1	(0,3)	(0,1)	(0,5)
25°	342	74,3	50,4	62,5	196	71,0	75,2	77
	(4)	(0,2)	(0,3)	(0,3)	(>1)	(0,5)	(0,2)	(0,5)

Экстраполировать μ_0 можно также графически. Если имеются в распоряжении значения для 0,1-молярной концентрации и ниже, то μ наносят на координатную сетку в зависимости от квадратного корня из концентрации и полученную почти прямую линию продолжают до концентрации нуль. Если же имеются значения только для более высоких концентраций, то экстраполируют по кубическим корням из концентраций и из полученного крайнего значения вычитают число 3 (при 18°) или 3,5 (при 25°).

Все способы экстраполяции применимы только к сильно диссоциированным и мало гидролизуемым (см. дальше) электролитам. В случае слабо диссоциирующих электролитов предельное значение выводится путем

[1] Так как на основании этого и $\lambda_1 - \lambda_2 = n\,(A_1 - A_2)$, то из таблицы получают для интервала $v = 32$ до $v = 1024$ $\lambda_1 - \lambda_2 = n \cdot 10$. В такой форме равенство служит часто для определения n и, следовательно, дает, например, для натриевой соли n-основной кислоты ее «основность» (см. ниже, стр. 526).

[2] Кольрауш и другие авторы дают несколько иные числа, большей частью более высокие, потому что для μ_0 они принимают бóльшие значения. Другие значения см. в таблицах Landolt-Börnstein (5 изд.).

сложения электропроводности ионов. Электропроводность неизвестных ионов определяют из электропроводности сильно диссоциированных соединений (соли щелочных металлов, нитраты, хлораты; менее успешно — хлориды или сульфаты).

Предельное значение молярной электропроводности слабых одноосновных кислот определяют обычно из предельного значения электропроводности их натриевой соли, вычитая электропроводность иона натрия (42,8 при 18°; 50,4 при 25°) и прибавляя электропроводность иона водорода (313 при 18°; 342 при 25°). Этот способ неприменим к слабым многоосновным кислотам. В таких случаях, особенно для органических кислот, можно приближенно установить предельное значение из числа атомов по правилу, найденному Оствальдом. При 25° предельное значение равняется:

для кислот, содержащих	12	атомов,	$\mu_0 = 376$
»	15	»	$\mu_0 = 373$
»	18	»	$\mu_0 = 371$
»	22	»	$\mu_0 = 369$
»	25	»	$\mu_0 = 368$
»	30	»	$\mu_0 = 367$

Уксусная кислота имеет $\mu_0 = 381$; пропионовая кислота — 377; янтарная кислота в первой ступени диссоциации — 374.

Таблица значений $\frac{a^2}{1-a}$. Для того, чтобы при частых определениях упростить несколько затруднительное вычисление константы k, здесь дается таблица значений функции $\frac{a^2}{1-a}$ для $a = 0{,}0100$ до $0{,}0999$ и для $0{,}100$ до $0{,}999$ (стр. 520—523).

a обозначает величину $\frac{\mu_v}{\mu_2}$, т. е. степень диссоциации. В таблице даны только 4 значущие цифры; число нулей перед ними определяется из следующей таблички:

a	$\frac{a^2}{1-a}$
0,010	0,0001010
0,0312	0,001005
0,0952	0,01002
0,271	0,1007
0,619	1,006
0,917	10,13
0,901	109,1

На основании этого таблицей пользоваться очень легко. Если, например, a найдено равным 0,322, то относящееся сюда число будет 1529, а так как 0,322 лежит между 0,217 и 0,619, то

$$\frac{a^2}{1-a} = 0{,}1529.$$

Чистая вода. Чем чище вода, тем меньше ее удельная электропроводность. Удельная электропроводность наиболее чистого из всех когда либо полученных препаратов воды составляет приблизительно $0{,}4 \times 10^{-7}$, т. е. кубик, стороной в один сантиметр, имеет между двумя параллельными боковыми поверхностями сопротивление, равное $2{,}5 \times 10^{-7}$ ом.

Таблица значений функции $\frac{a^2}{1-a}$ для a = 0,0100 до 0,999

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040
0,020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0,030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
32	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0,040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1903	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620
0,050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4604	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
0,070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5456	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6462	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937
0,080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7494
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7584
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881
0,090	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
96	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109
0,10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5402	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6047	6141
22	6205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1034	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1055	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0,30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1844	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2379	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649
0,40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2887	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3375	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970
0,50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6261	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0,60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1260	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1328	1436
68	1445	1454	1463	1472	1481	1490	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2065	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2631	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2972	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176
0,80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3453	3480	3507	3535	3562	3594	3619	3648	3277	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	4526	4566	4606	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5542	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	9386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002
0,90	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9452	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1140	1158	1177	1196	1216
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1766
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2244
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4654
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8992
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

Воду такой степени чистоты можно получить только перегонкой в безвоздушном пространстве. Сохранить ее чистой невозможно, потому что она быстро растворяет посторонние вещества из воздуха или из сосудов, и ее электропроводность быстро увеличивается. [1]

Для измерения электропроводности получение чистой воды является очень существенным обстоятельством. Лучше всего ее получать перегонкой по возможности освобожденной от аммиака исходной воды (ключевой воды, но не речной) с прибавлением небольшого количества гидрата окиси бария, для того чтобы связать углекислоту. При помощи рационально сконструированного дестилляционного аппарата, снабженного приспособлением для улавливания капель, — без особых мер предосторожности, кроме наблюдения за тем, чтобы дестилляция происходила не слишком быстро, — можно легко получать воду удельной электропроводности 2×10^{-6}, что для большинства опытов вполне удовлетворительно.

---

[1] Kohlrausch и Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 317 (1894); Mylius и Groschuff, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **55**, 101 и 232 (1907).

Еще лучшие результаты дает вода, дважды перегнанная, а именно — первый раз с прибавлением серной кислоты и перманганата, а дестиллят от этой первой перегонки — с прибавлением гидрата окиси бария. [1]

Получение особо чистой воды для точнейших измерений [2] в принципе не является очень трудным; оно требует, однако, очень тщательно составленного аппарата, сделанного по возможности из одного куска. Холодильники и приемники должны быть из кварца или из платины. Перед началом перегонки воду надо в течение суток держать при температуре, близкой к кипению, пропуская через нее абсолютно чистый, в особенности же освобожденный от углекислоты и аммиака воздух. Лучше всего перегонку вести медленно и, если возможно, перегонять воду прямо в измерительный сосуд. Сначала делают электрическое измерение, затем анализируют раствор.

Уже при помощи двукратной перегонки вода получается совершенно годной к употреблению, если отбросить первую и последнюю порции дестиллята. В продолжение перегонки время от времени надо измерять электропроводность воды, для чего нужно пользоваться гладкими (неплатинированными) платиновыми электродами. [3]

Всегда следует избегать стеклянных холодильников; для холодильников часто употребляется олово; серебро применять не рекомендуется. Сосуды для хранения воды, в которые производится перегонка, должны быть сделаны из иенского стекла; их следует выпаривать по способу, указанному на стр. 505. Несмотря на это, электропроводность воды при стоянии постепенно увеличивается, поэтому при очень точных измерениях следует употреблять свежеперегнанную воду. Перед началом перегонки приемники надо освободить от комнатного воздуха, просасывая через них очищенный воздух. Воду следует сохранять в по возможности доверху наполненных сосудах, при чем пространство, имеющееся над жидкостью, следует наполнять очищенным воздухом. Пробки можно слегка смазывать вазелином, но лучше, если вместо пробок, особенно при пользовании вазелином, имеются пришлифованные снаружи колпачки. Во время пользования сосуд с запасом воды снабжается пропарафинированной корковой пробкой, которая, кроме выпаренного сифона, снабжена еще трубочками для поглощения CO_2 и NH_3. Первая порция вытекающей воды, которая некоторое время была в соприкосновении со стеклянным сифоном, должна быть отброшена (рис. 461).

Значительная доля электропроводности обыкновенной дестиллированной воды зависит от угольной кислоты, присутствующей почти в каждой дестиллированной воде в заметном количестве. Присутствие CO_2 узнают по тому факту, что вода при прибавлении равного объема про-

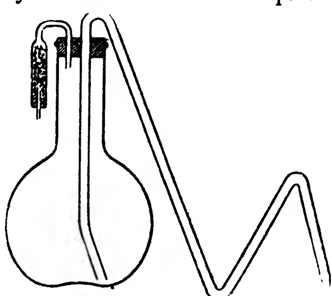
---

[1] Wied. Ann. **44**, 582 (1891).

[2] Подробные данные относительно методов получения чистой воды, аппаратов и полученных результатов см. у Hartley, Campbell и Poole, Journ. Chem. Soc. **93**, 428 (1908); Bourdillon, там же **103**, 791 (1913); Paul, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 179 (1914); Washburn и Weiland, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 116 и след. (1918); Kraus и Dexter, там же **44**, 2469 (1922); Kraus и Parker, там же **44**, 2429 (1922); Walden и Ulich, Zeitschr. f. physik. Chem. **106**, 119 (1923); Bengough. Stuart и Lee, J. Chem. Soc. London **1927**, 2156; J. Bencowitz и H. T. Hotschkiss, J. physic. Chem. **29**, 705 (1925).

[3] Ср. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 214 (1902).

зрачной баритовой воды сейчас же показывает более или менее сильное помутнение, вызываемое образованием карбоната бария. По данным Кольрауша такую воду можно значительно улучшить, пропуская через нее воздух, свободный от углекислоты. Однако, при этом нужно действовать очень осторожно, потому что часто эта операция скорее портит воду, чем улучшает ее. [1] Пропускаемый воздух следует по возможности брать снаружи, потому что лабораторный воздух часто сильно загрязнен. Его пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой, затем через две такие же склянки с концентрированным раствором едкого натра (или через трубку для натронной извести, длиною приблизительно в метр, замкнутую слоем ваты примерно в 10 см), наконец через промывалку с чистой водой. Надо избегать длинных соединений из каучуковых трубок. Пропускание воздуха через воду, приготовляемую для измерения электропроводности, должно производиться быстро и маленькими пузырьками.


Рис. 461. Сосуд для хранения воды, предназначенной для измерений электропроводности.

Аммиаку, как возможному загрязнению воды, обычно придают меньшее значение, чем углекислоте. Однако, в химических лабораториях всегда надо производить испытание на его присутствие. Он не может быть удален простым пропусканием воздуха; поэтому сосуды, в которых сохраняется вода, надо защищать от аммиака. При работе с кислотами его присутствие гораздо опаснее, чем присутствие углекислоты.

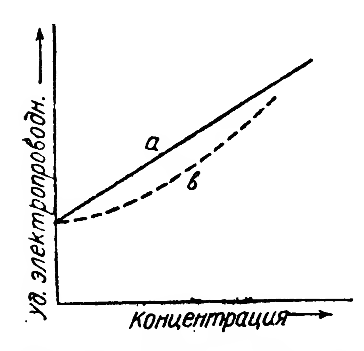


Рис. 462. Кривые анализа воды на чистоту.

Другим вредным веществом является углекислый аммоний. [2] Следующим способом можно установить природу загрязняющего вещества. К воде последовательно прибавляют малые количества сильно разведенной соляной кислоты и измеряют электропроводность. Если к воде не примешаны какие-либо основания, то электропроводность поднимается по кривой *a* (рис. 462); если вода содержит основание, кривые получаются типа *b*, — в зависимости от силы основания. При противоположном опыте, который можно провести с едким кали, получаются подобные же, однако количественно различные результаты, потому что эффект зависит от концентрации и подвижности ионов. Лучше всего провести оба опыта, потому что в присутствии только кислоты или только щелочи

---

[1] Для опытов, которые производятся в обыкновенных открытых сосудах, добиваться электропроводности меньшей, чем $0{,}9 \times 10^{-6}$, не имеет никакого смысла, потому что это как раз то значение, которое отвечает насыщению углекислотой. Ср. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1480, 2460 (1916); **39**, 7 (1917). См. также Wynne-Jones, J. Phys. Chem. **31**, 1647 (1927).

[2] Ср. Wetham и Paine, Chem. Ztbl. **1909**, II, 1980.

возможна случайная компенсация, и кривая *a* может ввести в заблуждение. Если в обоих случаях получается кривая характера *a*, то воду надо считать чистой.

Другой способ очистки дестиллированной воды дал Нернст. [1] Воду частично (у стенок) замораживают в большом сосуде, затем сливают жидкую часть, содержащую растворенные примеси, и берут для работы растаявший остаток. Способ основан на том, что при замерзании из слабых растворов выделяется чистый лед, тогда как раствор посторонних примесей, с более низкой точкой замерзания, остается жидким.

Поправка на электропроводность воды. При вычислении молярной электропроводности веществ в случае нейтральных солей нужно вычесть электропроводность воды. Вычисление проводится таким образом, что удельная электропроводность воды w помножается на молярный объем φ, выраженный в кубических сантиметрах соответственного раствора; произведение вычитается из вычисленной обычным способом молярной электропроводности. При воде средней чистоты, удельная электропроводность которой равняется 1×10^{-6}, поправка на раствор одного моля в 100 литрах или 10^5 см^3 составила бы уже 0,2 единиц, для 0,001 нормального раствора — две единицы. Так как молярная электропроводность нейтральных солей равна около 100, то отсюда ясно, что для растворов, более разведенных чем $^1/_{50}$ норм., поправка превышает 0,1% и потому непременно должна быть принята во внимание.

Иначе дело обстоит у кислот и оснований. Здесь электропроводность растворенных в воде загрязняющих веществ слагается не так просто с электропроводностью других веществ, но в некоторых случаях (например, когда примеси действуют нейтрализующе) имеет место также и уменьшение электропроводности (см. выше). В таких случаях рациональнее поправку на электропроводность воды не делать вовсе, — особенно в случае сильных кислот и оснований. В растворе слабых кислот типа уксусной уменьшения электропроводности не наблюдается даже тогда, когда присутствуют основные примеси. В этом случае нужно вводить половинную поправку, однако всегда, даже при солях, следует указывать, принята ли во внимание, и как именно, собственная электропроводность воды. [2]

Определение основности кислот по электропроводности. Исходя из чистого, свободного от углекислоты едкого натра, полученного из металлического натрия (см. ниже), готовят $^1/_{32}$ эквивалент-нормальный раствор нейтральной натриевой соли, нейтрализуя раствор кислоты например $^1/_{16}$ нормальным едким натром в присутствии фенолфталеина и разбавляя до требуемого объема.

Если требуется определить несколько кислот или если кислота трудно растворима в воде, то действовать удобнее всего следующим образом: раствор едкого натра устанавливают (при помощи янтарной кислоты или тетраоксалата калия) на $^1/_{32}$ нормальный. Приблизительно 20 см^3 этого раствора подкрашивают каплей фенолфталеина в красный цвет

---

[1] Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 120 (1891).

[2] Точные расчеты, касающиеся влияния углекислоты, см. у Washburn, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 116 (1918).

и прибавляют сухой кислоты до тех пор, пока не исчезнет окраска. Затем фильтруют через маленький фильтр, при чем первые капли отбрасывают[1] и нейтрализуют раствор, который обычно оказывается кислым, осторожным прибавлением раствора щелочи; жидкость однако не должна реагировать щелочно, скорей она должна быть чуть-чуть кислой.

Затем определяют электропроводность около $^1/_{32}$ эквивалент-нормального раствора натриевой соли, разбавляют его, как описано на стр. 515, до объема в 1024 л и определяют электропроводность для каждого разведения. Если вычислить эквивалентную электропроводность для разведений в 32 л и 1024 л и если найти разницу Δ этих значений, то частное $n = \frac{\Delta}{10}$ дает валентность. Для одноосновных кислот Δ при 25° составляет около 10, для двуосновных — около 20 и т. д. Правило это проверено вплоть до пятиосновных кислот и всюду подтверждается на опыте, однако оно не очень точно, поскольку Δ, в зависимости от природы и состава кислоты, колеблется на несколько единиц в обе стороны от значения 10 n (ср. выше стр. 516).

У солей очень слабых кислот Δ вследствие гидролиза (см. дальше) бывает больше, чем это должно было бы отвечать основности кислоты.

Получение едкого натра из металлического натрия можно производить следующим способом: металлический натрий освобождают от корочки, кладут в платиновую или серебряную чашку и ставят под колокол эксикатора, снабженного трубкой с натронной известью, рядом с водой. При этом натрий в течение нескольких дней превращается в едкий натр, который затем растворяют в воде.

Быстрее можно достигнуть цели, если положить блестящий кусок натрия (до 1 см³) в платиновую или серебряную чашку и прикапывать из пипетки (или, лучше, из так называемой «капельницы») осторожно под тягой воду, освобожденную от углекислоты. Каждая капля должна падать непосредственно на металл, чтобы не собиралось больших количеств воды. Каждую новую каплю можно спускать на натрий только тогда, когда бурная реакция, вызванная предыдущей каплей, уже закончилась. Для лучшего охлаждения чашечка должна плавать на ледяной воде.

Для приготовления больших количеств едкого натра из металлического натрия эти методы не пригодны. Для этой цели служит один из следующих способов. Быстрый ток очищенного водорода пропускают через Вульфову склянку, на три четверти наполненную водой, свободной от углекислоты; второй тубус при этом закрыт пробуравленной резиновой пробкой. Время от времени эту пробку открывают, бросая через отверстие блестящий кусочек натрия величиной с горошину, после чего пробка снова насаживается. Встряхивание склянки препятствует кусочкам натрия прилипать к стеклянной стенке. Каждый раз, прежде чем бросать новый кусок, надо выждать, пока предыдущий кусочек натрия не растворится.[2]

---

[1] У большинства растворенных тел некоторое количество их всегда удерживается на фильтровальной бумаге благодаря адсорбции; поэтому, первые капли представляют всегда несколько более разбавленный раствор.

[2] Paul, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 109 (1894).

Наконец, нужно еще упомянуть о способе приготовления едкого натра из амальгамы. [1] Натрий расплавляют под парафиновым маслом и осторожно прибавляют тройное по весу количество ртути постепенно, малыми порциями (удобнее всего при помощи маленькой ложечки). Парафиновое масло сливают вместе с расплавленной амальгамой в фарфоровую чашку и здесь амальгаму, пока она еще имеет тестообразную консистенцию, делят при помощи стеклянной палочки на маленькие куски величиной с горошину. После того как амальгама затвердеет, парафиновое масло удаляют повторным промыванием петролейным эфиром (не дающим осадка при испарении, лучше всего свеже перегнанным) и заменяют этим последним. Для приготовления щелочи воду, свободную от углекислоты, покрывают в стакане некоторым количеством петролейного эфира, и затем в нее постепенно бросают кусочки амальгамы при постоянном перемешивании; каждый раз надо обождать прекращения бурной реакции. В заключение удаляют слой петролейного эфира осторожным нагреванием или при помощи тока воздуха, не содержащего углекислоты. Так как карбонат натрия в сильно концентрированном растворе едкого натра растворим очень незначительно, то надо щелочь приготовлять возможно концентрированнее. Если щелочь становится мутной от осаждающегося карбоната, то ее надо профильтровать через Нейбауеровский платиновый тигель для фильтрования. [2]

Гидролиз. Определение молярной, соотв. эквивалентной, электропроводности солей слабых кислот или оснований наталкивается вследствие гидролиза на значительные трудности. Дело в том, что образующиеся ионы H^+ или OH^- обладают очень большой подвижностью. Если слабая кислота или же основание одноосновны, то гидролиз можно устранить без заметного влияния на электролитическую диссоциацию, прибавляя к раствору недиссоциированный продукт гидролиза. Электропроводность тогда отвечает электропроводности негидролизованной соли. [3]

Наоборот, из разницы в электропроводностях гидролизованной и негидролизованной соли (см. выше) можно вычислить степень гидролиза. Степень гидролиза количественно связана с константой диссоциации слабых кислот и оснований. Относительно исключений ср. упомянутую ниже монографию Лундена. При очень слабых кислотах и основаниях определение гидролиза составляет единственный путь для определения их констант диссоциации. [4]

Измерения электропроводности в качестве вспомогательного аналитического метода. Так как электропроводность растворов каждого отдельного электролита при данной температуре в огромном большинстве случаев является совершенно определенной функцией концентрации, то она может служить для определения этой последней (ср. стр. 289). В случае присутствия двух солей одновременно можно пользоваться

[1] Относительно электролитического приготовления амальгамы ср. выше, стр. 460, прим. 1.

[2] Ср. Abegg и Mueller, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 516 (1907).

[3] Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

[4] Применение см. у Winkelblech, Zeitschr. f. physik. chem. **36**, 546 (1901), где имеются указания на прежние работы Уокера, Аррениуса, Бредига и др. Подробности см. у Lunden'a [Ahrens Samml. chem. Vorträge **14**, 1—3, (1908)].

дифференциальным методом, не дающим, однако, вследствие сравнительно малой разности в подвижности ионов, точных результатов.

Определение растворимости трудно растворимых солей помощью определения электропроводности. Мелко раздробленную в порошок соль основательно промывают водой для определения электропроводности, затем промывные воды переносят в измерительный сосуд, (как на рис. 451), заливают чистой водой известной электропроводности, несколько раз взбалтывают и производят измерение. После этого дают осадку отстояться, сменяют воду и измеряют снова до тех пор, пока не установится постоянная проводимость. Если измеренную удельную электропроводность, за вычетом электропроводности воды, обозначить через $\varkappa$, эквивалентную электропроводность аниона или, соотв., катиона — через Λ_A или соотв. Λ_K, то эквивалентная концентрация на литр будет $\frac{\Lambda_A+\Lambda_K}{1000\varkappa}$. Эта формула справедлива, если принять, что соль полностью распалась на ионы и не гидролизуется. Для веществ, которые растворяются медленно, нужно экспериментально определить время, потребное для насыщения.[1]

Титрование кислот и оснований путем определения электропроводности (кондуктометрия) (К о л ь р а у ш). Если к растворенному основанию постепенно прибавлять кислоту, то удельная электропроводность сначала падает, потому что быстро подвижный гидроксильный ион замещается мало подвижным анионом прибавленной кислоты. Когда же основание нейтрализовано, дальнейшее прибавление кислоты вызывает новое повышение электропроводности. В точке нейтрализации электропроводность наименьшая.

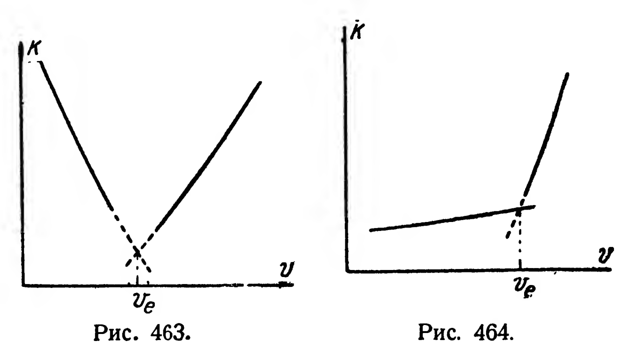


Рис. 463. Рис. 464.

Погружаемый электрод (рис. 457) опускают в разбавленный, если нужно, испытуемый раствор (о постоянстве электролитической емкости — см. стр. 508), продолжительное время перемешивают и на мостике Уитстона измеряют кажущуюся электропроводность $\varkappa$ для каждого о б щ е г о добавления v титрованного раствора. Не пересчитывая $\varkappa$ в нормальные значения, изображают ее изменение относительно изменения v, при чем на оси ординат наносят $\varkappa$, на оси абсцисс — v, и получают диаграмму, подобную изображенной на рис. 463 ($HCl+NaOH$) или 464 ($AgNO_3+KCl$). Найденное экстраполированием место пересечения обеих ветвей имеет абсциссой искомое значения v_e объема v.

[1] Относительно проведения опыта, мер предосторожности и поправок ср. K o h l r a u s c h и D o l e z a l e k, Ber. d. Berl. Akad. **1901**, 1018; K o h l r a u s c h и R o s e, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234 (1893); H u l e t t там же **37**, 385 (1901); B ö t t g e r, там же **46**, 521 (1904).

Если обе ветви — строго прямые линии, что бывает редко, то $\varkappa$ и v пропорциональны друг другу. Точность, как и при всех способах титрования, зависит прежде всего от резкости перехода, затем от ошибки в направлении обеих ветвей. Эта последняя ошибка может снизиться до нуля или повыситься до полной суммы отдельных ошибок, т. е., если они одинаковы, — до удвоенного значения их. При упомянутом крайнем случае пропорциональности можно принять, что угловой коэффициент $d\varkappa/dv$ в наилучшем случае может быть установлен с точностью до $\pm 0{,}2\%$; поэтому общая ошибка может достигнуть величины 0,4% от v_0.

Линии большею частью имеют некоторую кривизну, так как объем, а вместе с ним и удельная электропроводность изменяются не обратно пропорционально один другой; температура также может немного меняться, — например от теплоты перемешивания. Точность экстраполирования в этом случае уменьшается. [1] На кривизну могут повлиять также химические процессы, притом не только в точке пересечения, но и в общем направлении кривой. Это обнаруживается, например, при титровании слабых оснований или кислот вследствие гидролиза, или при реакциях осаждения, если продукт реакции заметно растворим.

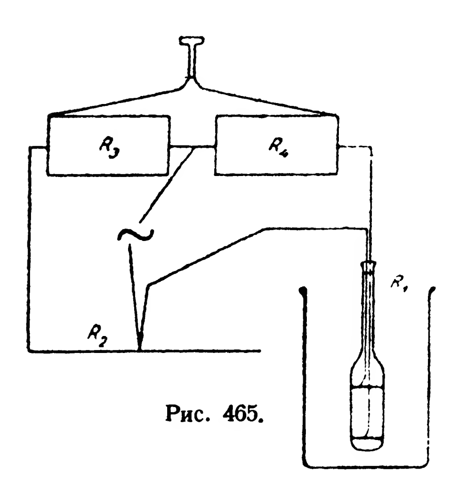


Рис. 465.

Погрешность вследствие гидролиза можно уменьшить, вычитая из измеренной электропроводности величину, остающуюся почти постоянной, например, при определении анилина посредством соляной кислоты — часть, падающую на Cl′. Эту часть необходимо вычислить, что можно сделать лишь приближенно и с большими затруднениями. Можно также вводить поправку на увеличение объема, но с достаточной точностью лишь тогда, когда существует линейная зависимость между удельной электропроводностью и объемом, — другими словами, когда не возникает изменений в степени диссоциации, при концентрациях не выше 0,1 нормальной.

Все эти обстоятельства создают неудобства, которые заставляют применять кондуктометрическое титрование лишь в тех серийных работах, при которых невозможно пользоваться цветными индикаторами.

Некоторое удобство представляет способ нанесения на диаграмму положения контакта на мостике взамен значения $\varkappa$. Однако этого способа лучше избегать, так как при этом нарушается прямолинейность. На-

---

[1] Конечно, для каждой ветви можно подобрать эмпирическую формулу, определить ее постоянную по теории ошибок (см. гл. I, стр. 19) и затем вычислять положение точки их пересечения. Но этот способ применим лишь в случаях, требующих особой точности, а не при серийных опытах.

оборот, можно сэкономить много времени при пересчетах, заменив проволоку реохорда двумя неизменными во время опыта магазинами сопротивлений и сделав переменным уравнительное сопротивление (рис. 465). Если реохорда, правый конец которого, конечно, остается свободным, не хватает, то можно натянуть на него более тонкую проволоку или, что еще удобнее, соответствующим образом изменить сопротивления R_3 и R_4, или, наконец, увеличить сопротивление реохорда помещенным слева добавочным сопротивлением. В этом случае сопротивление реохорда следует выражать уже не в сантиметрах, а в омах, или, наоборот, добавочное сопротивление выражают в сантиметрах реохорда. Для этого необходимо определить сопротивление проволоки реохорда.

Пробовали также заменять телефон стрелочным гальванометром. К последнему относится все сказанное на стр. 494 и 500 о такого рода установках вообще. [1]

Электропроводность неводных растворов. Экспериментальная техника — та же, что и при водных растворах, с той разницей, что здесь нередко значения электропроводности существенно ниже. Поэтому прежде всего надо заботиться о чистоте растворителя, чего вообще для этих последних добиться гораздо труднее, чем для воды; во вторых, надо принимать во внимание правила, данные для очень высоких сопротивлений (стр. 507).[2]

Электропроводность расплавленных солей. У расплавленных солей электропроводность в большинстве случаев очень велика; поэтому нужно употреблять сосуды малой емкости (стр. 504) и очень толстые подводящие проволоки. [3] Во всем остальном устройство остается тем же.

Измерение электропроводности при высоких температурах и давлениях. Для этой цели в большинстве случаев приходится работать в замкнутых приборах, например в бомбах. Конструкция бомб в основном должна отвечать требованиям, описанным в гл. VIII, только приспособления для передачи давления могут отпасть, если нет необходимости в больших внешних давлениях. Кроме того необходимо приделать изолированные электрические провода. Измерительный сосуд должен быть кварцевым или платиновым. [4]

---

[1] Детали способа и его применение к отдельным реакциям изложены у J. N. Kolthoff, Konduktometrische Titration (Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff); G. Jander и O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstitration (Stuttgart, F. Enke).

[2] Литература у P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, Leipzig. 1924.

[3] Литература: кроме работ, указанных в следующем примечании и на стр. 565, прим. 2, ср. R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1918; затем Aten, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 653 (1909); **73**, 578 (1910) 78, 1 (1912); K. Arndt, Z. f. Elektrochem. **12**, 338 (1906); K. Arndt и Gessler, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 662 (1908); C. Tubandt и E. Lorenz, Zeitschr. physik. Chem. **87**, 518 (1914); W. Biltz и W. Klemm, там же **110**, 318 (1924); R. Lorenz и H. T. Kalmus, там же **59**, 19 (1907); Goodwin и Mailey, Phys. Rev. **23**, 22 (1906); **27**, 322 (1908); P. Walden, H. Ulich и E. J. Birr, Z. physik. Chem. **131**, 1 (1927); E. W. Washburn, Bur. Stand. Journ. Res. **2**, 787 (1929).

[4] Ср. Noyes и Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 323 (1903). Дальнейшая литература у Вальдена: Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924; F. M. Jaeger, Physikochem. Messungen bei hohen Temperaturen (Groningen 1913); Jaeger и Kapma, Zeit. f. anorg. Chem. **113**, 27 (1920); Koerber, Zeit. f. physik. Chem. **67**, 212 (1909); Cohen и Schut, Piezochemie (Leipzig. Akadem. Verlagsgesellsch.). См. также A. J. Rabinowitsch, Zeit. f. phys. Chem. **99**, 433 (1921).

Электропроводность твердых электролитов. В этой области в прежнее время можно было находить только грубо приближенные значения, потому что в большинстве случаев работали методами, пользующимися постоянным током. Только в самое последнее время разработан метод точных измерений. Самая главная трудность лежит в получении абсолютно свободных от сопротивления контактов с электродами. [1]

Глава 17

Применение электронных ламп при физико-химических измерениях[2]

Разработанные в технике беспроволочной телеграфии электронные лампы применяются при следующих измерениях:

А) 1. В качестве усилителей («электронные релэ») для слабых напряжений переменного тока (например, при измерениях электропроводности).

2. В качестве усилителей для слабых напряжений постоянного тока (ламповый вольтметр).

3. В качестве выпрямителей, при одновременном усилении, для гальванометрического измерения напряжения переменного тока.

В) В качестве генератора колебаний.

1. Для измерений емкостей (диэлектрической постоянной при любых частотах, малейших изменений DK [3] или малейших изменений расстояния, вследствие расширения или сжатия).

2. Как удобный генератор постоянных частот звука для измерения сопротивлений переменного тока (например, электропроводности).

3. Для измерения самоиндукции (например, при измерении магнитной проницаемости при любых частотах).

---

[1] Ср. Benrath, Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 693 (1908); **99**, 57 (1920); Baedeker, Ann. d. Phys. (4) **22**, 758 (1907); **29**, 566 (1909); Le Blanc, Z. f. Elektr. **116**, 549 (1912); Tubandt, Z. f. phys. Chem. **87**, 513 и 543 (1914); Sandonnini, Gazz. Chim. Ital. **50**, 289 (1920). Об измерении электроводности твердых неэлектролитов (прессованных порошков) постоянным током см., например, E. Ryschkewitsch, Z. Elektrochem. **28**, 289, 528 (1922); C. Drucker и F. Reiff, Helios **28**, 568 (1922); K. Sinkinson, Ind. Eng. Chem. **20**, 862 (1928).

[2] В этой главе даются только основания метода и некоторые испытанные на практике простейшие схемы.

Литература: H. Barkhausen, Elektronenröhren. S. Hirzel, Leipzig 1924; H. G. Möller, Elektronenröhren und ihre Anwendungen. Sammlung View g. том **49**, Verl. Jul. Springer; F. Scheminzky, Elekronenröhren, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. раздел III, часть A, вып. 6, Urban & Schwarzenberg 1928. W. Schottky и H. Rothe, Physik der Glühelektroden; H. Simon, Herstellung der Glühelektroden; H. Rothe, Technische Elektronenröhren und ihre Verwendung (Handb. der Experimentalphysik, XIII, 2), Akad. Verlagsgesellschaft, 1928. H. Rukop, Technische Anwendung der Glühelektroden. Hand. d. Radiologie, том IV, II изд. Akad. Verlagsgesellschaft, а также F. Kiebitz, Drahtlose Telegraphie, Handb. d. Physik, том XVII, Verlag J. Springer; В. И. Шаров, Электронные приборы и их технические применения, Кубуч, Ленинград 1932.

[3] DK — диэлектрическая константа (постоянная).

Краткие данные относительно устройства ламп и их усилительного действия. Лампа (рис. 466) состоит из хорошо эвакуированного сосуда, подобного груше лампочки накаливания, в который введены по меньшей мере три электрода: нить накала (проволока накала), плоский электрод в виде пластинки и в большинстве случаев между ними — электрод в виде сетки. Первая служит катодом, пластинка — анодом замкнутой электрической цепи, в которую включена батарея.

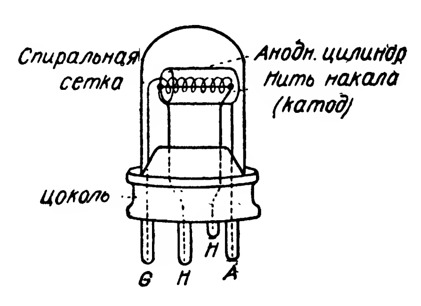


Рис. 466. Трехэлектродная лампа.

Из проволоки накала вылетают электроны. В качестве проволоки накала применяют вольфрамовые нити (высокая температура накала), или катоды Венельта, или покрытые налетом тория вольфрамовые нити, (у последних двух — низкая температура накала). При помощи постоянного напряжения, получаемого от батареи элементов высокого напряжения или от хорошей сухой батареи (требуется хорошая изоляция), электроны ускоряются по направлению к электроду (аноду), находящемуся против проволоки и имеющему форму пластинки или, еще лучше, цилиндра. При этом требуется очень хорошая изоляция между обоими электродами. Источником дающего нагрев тока служит хорошая батарея; небольшое добавочное сопротивление дает возможность компенсировать медленное изменение напряжения нагревательной батареи (например, железное сопротивление по Нернсту).

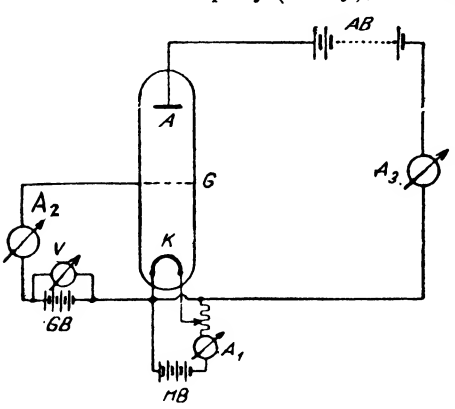


Рис. 467. Схема[1] для снятия характеристики электронной лампы.

Через лампу, следовательно, течет поток электронов, анодный или эмиссионный ток J_a от K к A (рис. 467), сначала без заметных препятствий со стороны сеточного электрода.[2] Если, однако, этому электроду придать некоторый потенциал, то поток электронов подпадает под влияние электрического поля, лежащего между сеткой и катодом.

Если заряд сетки отрицателен, то поток электронов тормозится, следовательно, анодный ток ослабляется, в то время как положительный

[1] В схемах включения батареи постоянно обозначаются как +| |−. Длинная черта обозначает положительный полюс батареи.

[2] Электронами, падающими на проволоку сетки, последняя заряжается отрицательно. Потенциал заряда ограничивается соединением сетки с катодом через стекло лампы и может быть, в случае надобности, еще понижен включением между сеткой и катодом (стр. 537—538) подходящего сопротивления (рис. 474 W).

заряд (например получаемый от соединения с положительным полюсом батареи, — простое статическое заряжение недостаточно) вызывает противоположное действие, усиление анодного тока (относительно этого выпрямления см. стр. 537). Ход изменения анодного тока, как функция потенциала сетки, называется характеристикой лампы (рис. 468). Она показывает, что при правильно подобранных электрических величинах,— именно анодного потенциала V_a, силы нагревательного тока и потенциала сетки V_g, которые для каждой лампы, по крайней мере для каждого типа лампы, [1] должны быть установлены посредством снятия характеристики,—совершенно незначительное изменение потенциала сетки может вызвать очень большое изменение анодного тока. На этом прежде всего основаны все применения электронных ламп в качестве усилителей.

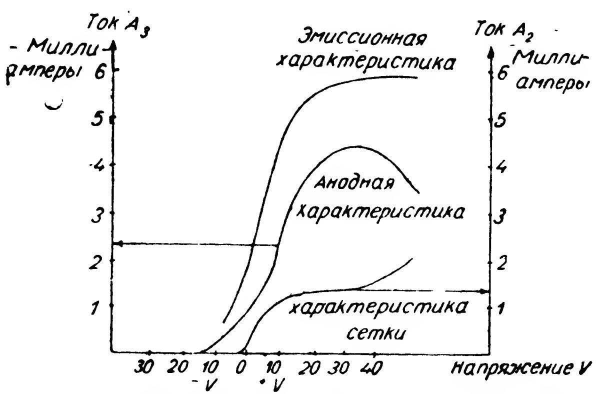


Рис. 468. Характеристика напряжения тока трехэлектродной лампы с катодом накала и высоким вакуумом.

Рис. 468 дает характеристику лампы, которая снята по схеме, показанной на рис. 467; из рисунка схема эта понятно само собой. Варииpуют величину и знак потенциала сетки V_g, переходя от отрицательных к положительным значениям, поддерживая постоянным нагревательный ток и анодный потенциал, и измеряют при помощи A_3 анодную «характеристику». Одновременно отсчитывается на A_2 ток сетки, «характеристика сетки», который протекает при положительном (и очень слабо отрицательном, приблизительно — 1 вольт) потенциале сетки, возникающем благодаря тому, что часть электронов, исходящих из K, оседает на проволоках сетки. Сумма «анодной характеристики» и «характеристики сетки» дает суммарный эмиссионный поток — «эмиссионную характеристику» (см. рис. 467, характеристика при малом анодном напряжении).

Ток эмиссии J_e ниже насыщения пропорционален степени $^3/_2$ ускоряющего напряжения — так наз. «управляющего напряжения». Последнее слагается из напряжения сетки V_g и той части анодного напряжения, которая определяется диаметром D сетки:

$$J_e = c\,(V_g + DV_a)^{\frac{3}{2}}$$

Технически установленные значения J_e на 1 ватт мощности накала: для вольфрамовых нитей 2—5 миллиампер, для торированных нитей 20—40 миллиампер.

---

[1] Определяющими являются все геометрические измерения и высота вакуума лампы.

Форма характеристики зависит существенным образом от высоты анодного потенциала. Усилительное действие тем больше, чем круче ход характеристики: «крутизна лампы».

Измерение сопротивления электролитов при помощи усилительных ламп (рис. 469 до 472). Способ осуществления этого уже много раз применявшегося метода [1] дается по Р. Лоренцу и Г. Клауэру.

Усилитель — обычно принятой в беспроволочной телеграфии конструкции с промежуточными трансформаторами (рис. 469) или сопро-

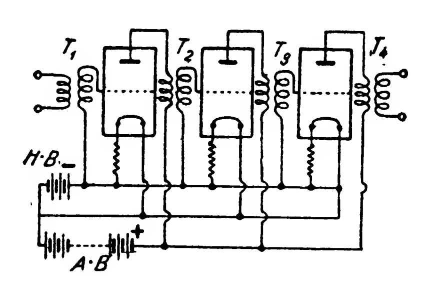


Рис. 469. Трехламповый усилитель с промежуточными трансформаторами (T_2, T_3); T_1 — входной трансформатор, T_2 — выходной трансформатор.

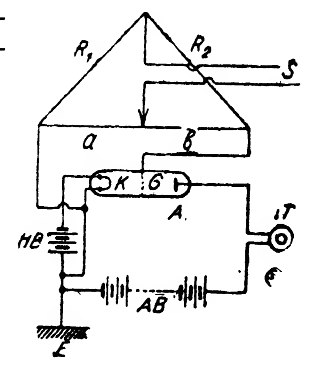


Рис. 470. Мостик Уитстона с ламповым усилителем.

тивлениями (рис. 473, см. стр. 536) присоединяется к нормальной схеме Уитстоновского мостика на место телефона (рис. 470). Рекомендуется заземлять один полюс анодной батареи. Особое действие усилителя из электронных ламп проявляется в том, что из широкого минимума при установке мостика он делает в высшей степени резкий минимум, при этом настолько резкий, что при быстром перемещении движка по проволоке мостика он легко может быть не расслышан (рис. 471), потому что усиление

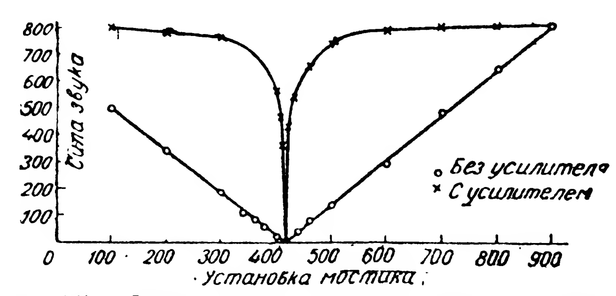


Рис. 471. Форма кривой усиления звука по схеме рис. 470.

растет с уменьшающейся силой звука и приобретает при растущей силе звука значение усиления, почти независимое от величины последней. Поэтому сначала надо приблизительно установить минимум без «усиления», а затем точно установить его положение «с усилением». Рис. 471 дает зависимость силы звука от установки мостика — без усиления

[1] См. Hall и Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1515 (1919); см. также стр. 497.

[2] Обыкновенно к сетке последней лампы присоединяется малое напряжение на сетке.

и с усилением. Особая тщательность требуется для уравнивания различных ветвей мостика на равную самоиндукцию и емкость: если равенство не достигнуто, то хотя и наблюдается минимум силы звука, однако и в нем имеется большая абсолютная сила звука (рис. 472). Так как уравнивание самоиндукций представляет значительные трудности, то надо применять катушки, свободные от самоиндукции. Уравнивание емкостей удается легко произвести при помощи подходящего чувствительного конденсатора переменной емкости. [1]

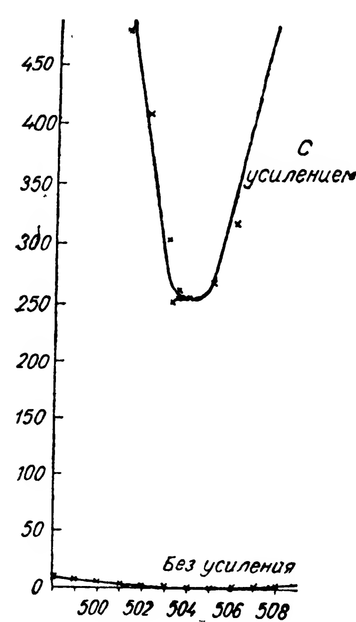


Рис. 472. Форма кривой усиления звука при не абсолютном минимуме.

С гладкими электродами, однако, не удается добиться полной компенсации емкости поляризации; при платиновых электродах в $2 \times 1{,}5$ см^2 на расстоянии 2,5 см достаточно очень слабое платинирование, почти незаметное простым глазом и позволяющее получение резкого минимума.

Приводим еще одну легко осуществимую схему усиления (вместо промежуточных трансформаторов на рис. 469 применена схема «усиления на сопротивлениях»).

Схема дана на рис. 473; данные отдельных частей, оправдавшие себя на практике, нижеследующие:

Емкости	Сопротивления	
$C_1 = 0{,}01\ \mu F$	$W_1 = 3\,000\,000\,\Omega$	Tr = трансформатор 1 : 5
$C_2 = 0{,}005\,\mu F$	$W_2 = 1$ Meg Ω	Лампы: I RE 054
$C_3 = 0{,}005\,\mu F$	$W_3 = 2{,}5$ Meg Ω	II и III RE 134
	$W_4 = 1$ Meg Ω	$GV_{2,3}$ = — 9 вольт
	$W_5 = 2{,}5$ Meg Ω	GV_1 = — 3 вольта
		AB = анодная батарея на 200 вольт

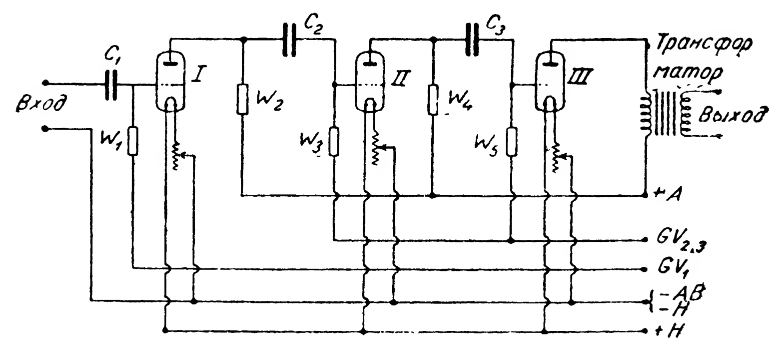


Рис. 473. Трехламповый усилитель с промежуточными сопротивлениями (W_2, W_3).

[1] Очень простое осуществление метода по данным А. Магнуса см. Lorenz и Klauer, Zeitschr. f. angew. Chem. **136**, 133 (1924).

Рекомендуется, как указано на рисунке, перед каждой нитью накала включать добавочный реостат на несколько ом для регулировки накала.

Часто усилитель генерирует собственные колебания; избежать этого можно, уничтожая связь между отдельными лампами цилиндрическими экранами из тонкого цинка или латуни; иногда достаточно бывает заключить в такой экран одну первую лампу.

Выпрямление слабых переменных токов для гальванометрического измерения последних (рис. 474). Для этой цели употребляются хорошо эвакуированные усилительные лампы, с очень хорошо изолированными электродами. Переменный ток (уже усиленный, хотя бы при помощи усилителя, который в таком случае должен иметь исходный трансформатор T_4 на рис. 469) подводится в месте, обозначенном ~ и протекает, с одной стороны, непосредственно к нити накала, с другой стороны, через групповой конденсатор *C*—к сетке лампы. Параллельно присоединяется большое сопротивление *W* или малое напряжение на сетке. *AB* — анодная батарея, хорошо изолированная от земли, и *C* — компенсационная цепь с зеркальным гальванометром *G* (с большим внутренним сопротивлением). При помощи *CB* и сопротивления *R* (большой штепсельный реостат) сначала компенсируется анодный ток, так что гальванометр принимает свое нулевое (или приблизительно нулевое) положение. Переменный ток (при одновременном усилении) выпрямляется лампой, постоянный ток накладывается на компенсированный анодный ток, гальванометр дает отклонение, отвечающее его силе. Важно при этом иметь совершенно постоянную температуру лампы, для чего она окружается тепловой изоляцией. Компенсация анодного тока сначала меняется (перед началом измерения нужно дать лампе гореть продолжительное время); медленное смещение зеркальца гальванометра в общем не вредит (надо брать среднее из его отклонения); при хорошем устройстве можно легко применять гальванометр чувствительностью в 10^{-9} ампер; часто вместо зеркального гальванометра можно пользоваться гальванометром со стрелкой, чувствительностью ~ в 10^{-7}.

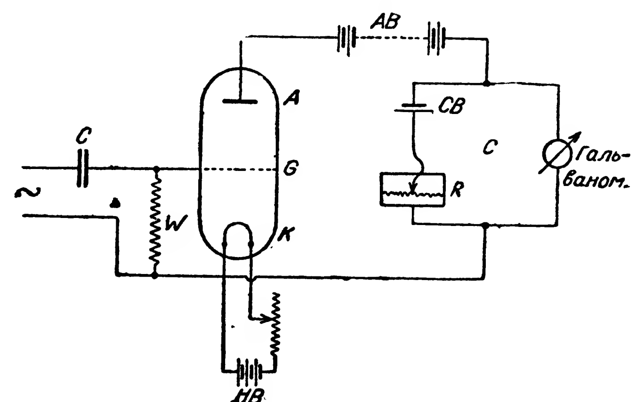


Рис. 474. Выпрямление переменного тока для гальванометрического измерения.

Если известна характеристика лампы, то отклонение гальванометра дает непосредственно меру для малого наложенного на сетку переменного потенциала.

Лампа с гальванометром служит, таким образом, выпрямляющим вольтметром для небольших переменных напряжений («ламповый вольтметр»); предел измерений от 100 до $<10^{-3}$ вольт.

Усиление постоянного тока (ламповый вольтметр) (рис. 475 и 476). Для усиления и гальванометрического измерения очень слабых ионных или электронных токов (ионизационные камеры, фотоэлементы) служит устройство, показанное на рис. 475. [1]

Рекомендуется сопротивление в цепи нагревательной батареи делить на две симметрически расположенные части W_1 W_2. Надо установить наинизшую температуру накала, при которой получается эффект. Анодный потенциал не должен быть слишком высоким.

На рис. Z — фотоэлектрический элемент (см. гл. Оптика). Катодом элемента является фотоэлектрическая обкладка; она соединена с батареей ZB, которую при высокой фотоэлектрической чувствительности можно

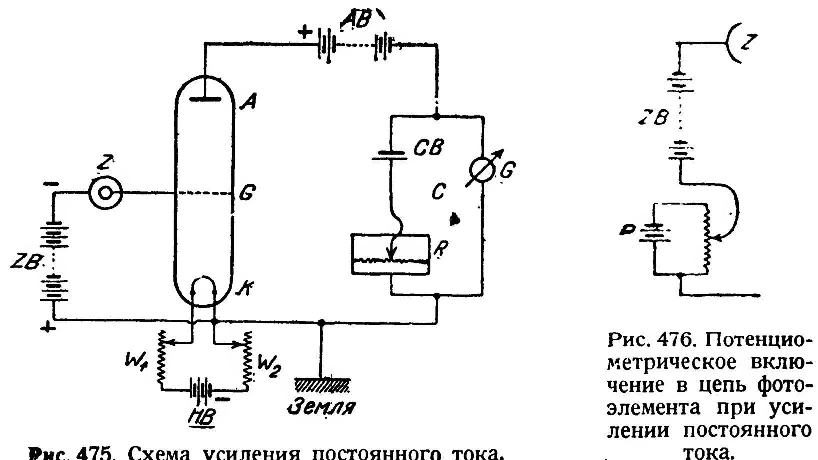


Рис. 475. Схема усиления постоянного тока.

Рис. 476. Потенциометрическое включение в цепь фотоэлемента при усилении постоянного тока.

варьировать лучше всего при помощи присоединения «потенциометра» P (рис. 476). Анод подводится непосредственно к сетке. Метод этот требует при больших усилениях очень хорошей изоляции сетки.

«Управляющее напряжение» (см. стр. 534), служащее мерою усиления, независимо от объемного заряда анода, определяется падением напряжения в цепи фотоэлемента от G до K, т. е. произведением фототока J_g на сопротивление участка цепи между фотоэлементом Z (или сеткой G) и катодом W_g, или, другими словами, сопротивлением изоляции W_g сетки и параллельно ему расположенным сопротивлением участка от сетки до катода, так называемым, «сопротивлением сетки». Таким образом, лампа, как в о л ь т м е т р приключена к сопротивлению ZK цепи фотоэлемента, о т в е л и ч и н ы к о т о р о г о з а в и с и т в с е у с и л е н и е. Отсюда ясно, что не только требуется высокое сопротивление изоляции, но необходимо подобрать такой режим лампы (Rosenberg, l. c.), при котором ток сетки мал, следовательно, сопротивление сетки должно быть велико, насколько это только возможно (малое

---

[1] H. R o s e n b e r g, «Naturwissenschaften», 1921, вып. 19 и 20 и K. W. H a u s s e r, R. J a e g e r и W. V a h l e, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern. **2**, 325—330 (1922); H. du P r e l, Ann. Physik **70**, 199, 1923 (лампы с плоским анодом); M. S c h e i n, Ann. Physik **85**, 257 (1928).

анодное напряжение, низкая температура накала, отрицательный заряд на сетке).

Относительно компенсационной цепи и других данных см. стр. 537 (выпрямление слабых переменных токов).

B

Электронные лампы в качестве генератора колебаний для измерения емкости и самоиндукции находят себе применение при изучении следующих физико-химических проблем: абсолютное или относительное измерение диэлектрических постоянных газообразных, жидких и твердых тел; изменение DK под влиянием среды (температура, давление, освещенность, электрические поля); проверка формулы Клаузиуса-Моссотти; обнаружение дипольного характера молекул вещества; исследование электрической дисперсии и абсорбции различных веществ; измерение магнитной проницаемости.

Наиболее существенные преимущества генерации колебаний при помощи электронных трубок состоят в следующем:

1. Метод дает незатухающую синусоидальную волну, следовательно, хорошо дефинированный и равномерный переменный ток.

2. Легко можно получать все частоты, начиная от наиболее низкой звуковой частоты до приблизительно 10^8, а при особых устройствах и до 10^{10} колебаний в секунду.

3. Варьирование частоты дает возможность шаг за шагом исследовать область аномальной дисперсии электрического показателя преломления, что является чрезвычайно важным для физико-химической теории строения молекул.

4. При некоторых измерениях применение токов высокой частоты дает следующие преимущества:

a) Жидкостный элемент в цепи синусоидного тока можно рассматривать как емкость, последовательно соединенную с омическим сопротивлением. Вследствие поляризации сопротивление ω увеличивается до $\omega' = \omega + \delta\omega$, емкость элемента — до $C' = C\left(1 + \frac{1}{\nu^2 C C_p \omega^2}\right)$. Емкость поляризации C_p зависит от частоты колебаний ν, ω — удельное сопротивление. Чем выше ν, тем меньше второй член, следовательно, тем больше C' стремится к C.

b) Отношение тока смещения к току проводимости растет с частотой ν; чем больше последняя, тем больше автоматически элиминируется электропроводность.

5. Чувствительность метода к обнаружению малейших изменений DK в высшей степени высока (см. ниже).

Колебательный контур. Электронная лампа может служить генератором колебаний л ю б о й частоты (для этого надо только лампу соединить с «колебательным контуром»). Под последним разумеется цепь электрического тока, состоящая из катушки и конденсатора. Если вызвать в ней индукционный толчок, то в цепи возникает колебание, которое, в зависимости от сопротивления цепи, более или менее быстро затухает. Частота этого колебания определяется только обеими эле-

ктрическими величинами: самоиндукцией катушки и емкостью конденсатора, соответственно Томсоновской формуле:

Частота $\nu = \frac{c}{2\pi \sqrt{LC}}$. Круговая частота $\omega = 2\pi\nu = \frac{c}{\sqrt{LC}}$.

Период колебаний $\tau = \frac{2\pi}{c} \sqrt{LC}$. Длина волны $\lambda = 2\pi \sqrt{L \cdot C}$.

Частота и длина волны связаны между собой соотношением:

$$c = n \cdot \lambda = \frac{1}{\tau} \cdot \lambda$$

где c — скорость распространения электромагнитных волн (3×10^{10} см в сек.).

Длина волны λ получается в сантиметрах, если самоиндукцию L и емкость C измерять в сантиметрах Для получения величин в единицах генри и фарадах следует формулы для λ и τ умножить на $c = 3.10^{10}$ см. сек.$^{-1}$, а формулы для ν и ω разделить на c. Пересчет производится согласно нижеследующему:

Самоиндукция:	Емкость:
1 генри $= 10^9$ см	1 фарада $= 9 \times 10^{11}$см
1 миллигенри $= 10^6$ „	1 микрофарада $= 9 \times 10^5$ „
1 см $= 10^{-6}$ миллигенри	1 см $= {}^1/_9 \times 10^{-5}$ микрофарады.

Емкость плоского конденсатора, который состоит из n металлических пластин, прослоенных диэлектрическими слоями, вычисляется по формуле:

$$C = \frac{\varepsilon \times F \times (n-1)}{4\pi d}$$

где F означает поверхность одной обкладки, ε — диэлектрическую постоянную диэлектрика и d — его толщину; F, измеренная в см^2 и d — в см, дает C в см.

Вращающиеся конденсаторы обычного в продаже выполнения имеют емкость в 100—2000 см, варьирующую от этого максимального значения почти до нуля (их можно приобретать во всех радиомагазинах). При наполнении парафиновым или трансформаторным маслом с диэлектрической постоянной ε емкость становится в ε раз больше.

Самоиндукция катушки длиной l и радиусом r, состоящей из N витков, вычисляется в сантиметрах по следующей формуле:

$$L = 4\pi^2 N^2 (\sqrt{l^2 + r^2} - r) \frac{r^2}{l^2}$$

Если длина катушки l очень велика по сравнению с ее радиусом r, то $L = l \cdot \Delta^2$, где Δ — длина проволоки, которая намотана на 1 см катушки. В большинстве случаев годится медная проволока с хлопчатобумажной изоляцией, диаметром в 0,5 мм, намотанная на картонную или стеклянную трубку.

Общая схема для генерации колебаний при помощи ламп («передатчик»)[1] (рис. 477). LC_v L_k — есть колебательный контур, включенный в анодную цепь лампы. Сетка лампы соединена с катодом через самоиндукцию L_R; самоиндукция L_R соединена переменно магнитной связью с индукционной катушкой L колебательного контура. Изменение связи, которое сопровождается бо̀льшим или меньшим изменением длины волны вызванного колебания, достигается:

1) изменением расстояния обеих катушек L и L_R;

2) наклонением друг по отношению друга осей катушек (вращающийся вариометр);

3) схемой, показанной на рис. 478 (вместо той, которая показана на рис. 477 слева), в которой переменные контакты x смещаются на обмотанных одна внутри другой катушках LL_R; LL_R конструируется в виде

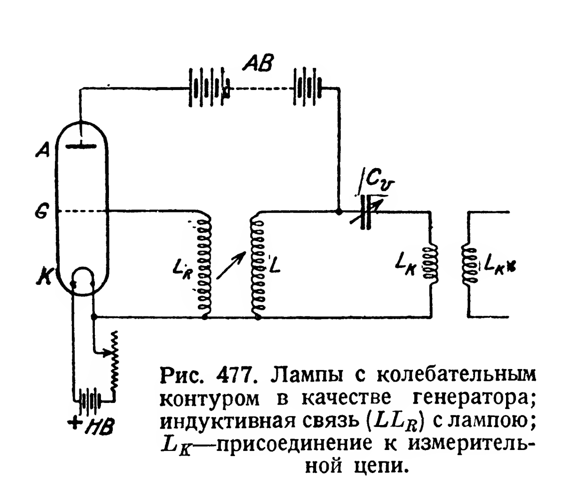


Рис. 477. Лампы с колебательным контуром в качестве генератора; индуктивная связь (LL_R) с лампою; L_K—присоединение к измерительной цепи.

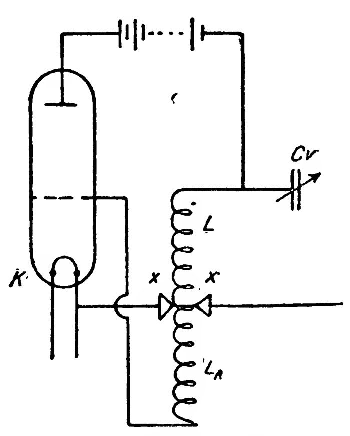


Рис. 478. Вариант схемы для генерации колебаний.

реостата с ползунком с витками из медной проволоки. Такого рода устройство особенно удобно для регулирования частоты колебаний. Изменения тока вызывают в колебательном контуре колебания в напряжении на концах катушки L_R, следовательно в сетке, которые, в свою очередь, обусловливают изменение силы анодного тока. Эти изменения анодного тока, однако, сами опять вызывают колебания тока в катушке колебательного контура, после чего процесс возобновляется снова, т. е. возникает длительное колебание. Первый толчок в колебательном контуре происходит от включения анодного тока. Частота переноса колебаний через L_R, сетку и электронный поток обратно в колебательный контур (что называется обратной связью) зависит от продолжительности собственных колебаний или собственного периода колебательного контура. В LC_v возникает таким образом незатухающее

[1] В дальнейшем для анодной батареи и для нагревательной батареи надо всегда выбирать такие напряжения, которые фирма, приготовляющая трубки, указывает как нормальные. Малые (приблизительно в полтора раза) превышения анодного напряжения допустимы, а иногда даже и требуются.

длительное колебание, которое может быть перенесено через катушки L_K L_K обратной связи на любую электрическую систему.

Очень проста и распространена так называемая «трехточечная схема» (рис. 479). Отпайка от катушки самоиндукции должна находиться точно в середине катушки, обе половины которой должны обладать тождественной самоиндукцией и емкостью. Батарею накала можно включить так, чтобы сетка соединялась через большое сопротивление *W* с ее положительным или отрицательным полюсом.

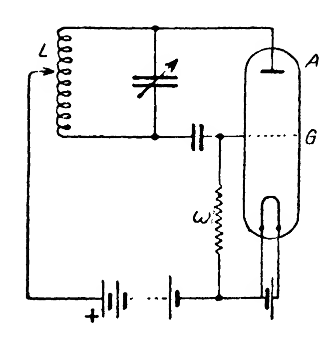


Рис. 479. Трехточечная схема для генерации колебаний.

Интенсивные колебания легко получаются при помощи малых (мощностью в несколько ватт) передаточных ламп, употребляемых в беспроволочной телеграфии. В большинстве случаев, однако, годятся также и хорошие усилительные лампы. Установить, имеется ли в цепи *LC* колебание, можно, например, при помощи неоновой лампы или при помощи маленькой лампочки накаливания, присоединенной к обоим концам катушки в несколько витков, которую помещают вблизи *L*. Удобным является «волномер», который дает также и величину длины волны. Колебания очень малой мощности обнаруживаются при помощи теплового вольтметра,—последний включается в цепь испытательной катушки вместо лампочки накаливания, — а также при помощи индуктивной связи приемника (см. след. главу) с передатчиком (см. также ниже «Метод биений»).

Общая схема для обнаружения колебаний при помощи ламп («приемник», аудион) (рис. 480). В цепь анодного тока включается высокоомный телефон. Сетка лампы соединена с конденсатором (вполне пригоден малый слюдяной конденсатор, порядка величины в 1000 см, так называемый «групповой конденсатор»), обкладка которого, соединенная с сеткой, заряжается вылетающими из *K* электронами отрицательно. Через индуктивную связь к сетке подводится переменный ток таким путем, что обкладка, связанная непосредственно с сеткой, заряжается индукцией попеременно положительно или отрицательно, и, следовательно, электронный поток (анодный ток) совершенно таким же образом, как указано выше, попеременно ослабляется и усиливается. Колебания анодного тока, если они имеют не очень большую частоту, приводят в движение телефонную мембрану. О ч е н ь б о л ь ш о е сопротивление *W* (миллион Ω или больше) вводится для того, чтобы заряд, под-

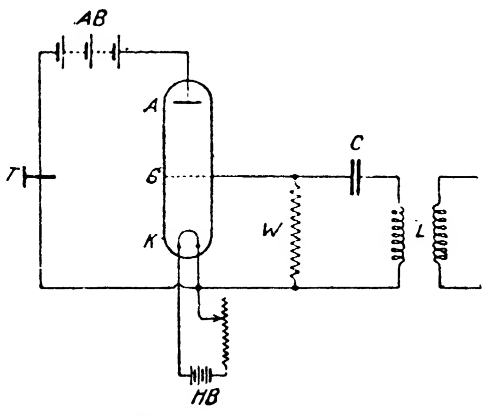


Рис. 480. Общая схема аудиона. (Детекторная лампа).

веденный к сетке, уравнивался через W. В качестве сопротивления применяют «силитовые палочки» (или, при быстрых опытах, спички, карандашные штрихи на матовом стекле). Относительно обнаружения высоких частот см. ниже «Метод биений».

Определение изменений емкости или самоиндукции. Измерение может быть во всех случаях произведено по двум различным методам: методами биений (I) и методами резонанса (II).

По первому методу определяют изменение длины волны в колебательном контуре, которое возникает при введении исследуемого вещества в конденсатор (при магнитных измерениях — в самоиндукцию), путем сравнения со вторым колебательным контуром измеримо переменной

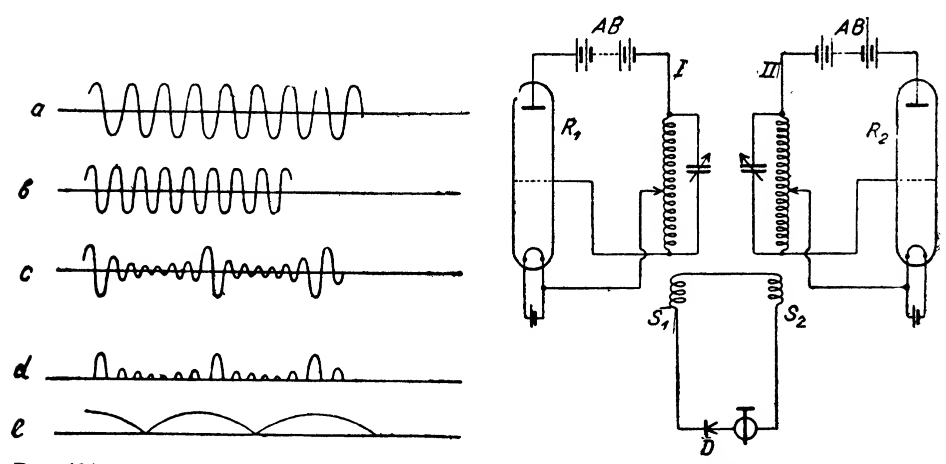


Рис. 481. Происхождение низких частот при наложении колебаний по методу биений.

Рис. 482. Схема для нахождения колебаний по методу биений с двумя колебательными контурами и детекторным приемником.

длины волны (волномер») или длины волны, поддерживаемой постоянной по методу «биений». В первом случае из определения первоначальной длины волны измерительной цепи $\lambda_0=2\pi\sqrt{L_0C_0}$ и измененной длины волны $\lambda_1=2\pi\sqrt{L_1C_1}$ находят, — поддерживая постоянство одной из двух величин—L (самоиндукция) или C (емкость),— изменение другой.

Второй, значительно более чувствительный, метод биений основывается на следующем. Если соединить два равно высокочастотных колебательных контура с обычным телефоном низкой частоты, то в последнем звука не возникает. Если, однако, их колебательный контур, вследствие изменения его длины волны, несколько расстраивается, то в телефоне возникает звук, частота которого равна разности частот обоих колебательных контуров: телефон отвечает на биения обоих высокочастотных колебаний, которые создают переменный ток низкой частоты.

Метод биений. Принцип улавливания биений может быть выяснен из следующих схематических рисунков: на рис. 481 *a* представлена высокая частота, которая слишком высока для того, чтобы телефон мог на нее отвечать. Пусть число колебаний в секунду будет n_1. На рис. 481 *b*—другая частота, несколько иного числа колебаний. Если обе дей-

ствуют на цепь телефона (см. рис. 482), то в последней возникают колебания вследствие интерференции обоих колебаний (рис. 481 *c*). Этот переменный ток низкой частоты n_1—n_2 выпрямляется в детекторе (рис. 481 *d*) и производит в телефоне слышимые толчки тока (рис. 481 *e*).

Общая схема (рис. 482): обе частоты колебательного контура I и II возбуждаются порознь лампами R_1R_2, так что они не оказывают влияния друг на друга. Обе связаны посредством катушек S_1 и S_2 с телефоном, который отвечает на частоту биения, выпрямленную через детектор *D*. Чем больше разность частот между I и II, тем выше тон биений. Если I — измерительная цепь, то биение, вызванное внесением испытуемого вещества в конденсатор, может быть погашено или посредством варьирования выверенной емкости в колебательном контуре II, или поддержанием постоянной частоты в II посредством изменения емкости второго выверенного конденсатора переменной емкости C_v, включенного параллельно к измерительному конденсатору C_M в I (рис. 483). Таким образом как увеличение, так и уменьшение емкости измерительного конденсатора при введении исследуемого вещества может быть компенсировано.

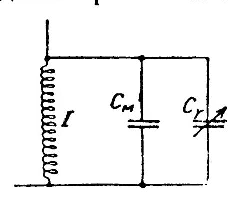


Рис. 483. Конденсатор переменной емкости C_v и измерительный конденсатор C_M в колебательном контуре. Параллельное включение.

Нужно строго следить за тем, чтобы между I и II не было бы непосредственной связи, так как неизбежные при этом вторичные явления (Mitnahmeerscheinung) могут привести к большим ошибкам. Под этим подразумевают взаимодействие двух передатчиков приблизительно одинаковой частоты. При расстройстве передатчика II по отношению к I колебания не происходят; скорее всего оба они устанавливаются на одинаковую среднюю волну, так что происходящее, например, изменение длины волны не воспринимается в II.

В качестве типической установки следует указать на установку И. Гервега.[1]

Метод резонанса (II метод). Термоэлемент для обнаружения колебаний. Другой метод обнаружения колебаний пользуется для измерений термоэлементом.

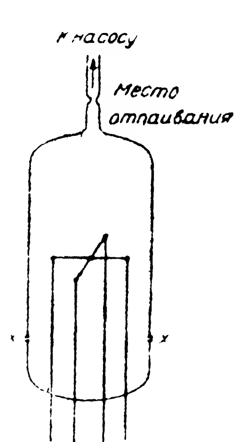


Рис. 484. Термокрест.

Для измерения пригодны также и хорошие детекторы с кристаллом; их чувствительность значительно выше, чем таковая термоэлемента; постоянство же во времени в большинстве случаев не так велико; постоянный ток от детектора во всяком случае не является простой функцией амплитуды колебаний.

К колебательному контуру, в котором находится измерительный конденсатор, присоединяют так называемую апериодическую цепь, которая состоит из нескольких витков медной проволоки, замкнутой через термоэлемент.

[1] См. J. Herweg, Verh. Dtsch. phys. Ges. 21, 572 (1919).

Термоэлемент (ср. также стр. 398) можно легко приготовить самому. Большое преимущество представляет собой устройство, предложенное Брандесом. В стеклянную трубку (рис. 484), приготовленную, например, по типу цоколя лампочки накаливания, вплавляют четыре платиновых проволоки, две из которых соединяют железной проволокой; две другие соединяют проволокой из константана таким образом, что эта последняя связана узлом в петлю вокруг железной проволоки. Другие возможные комбинации состоят из серебра и висмута, константана и манга-

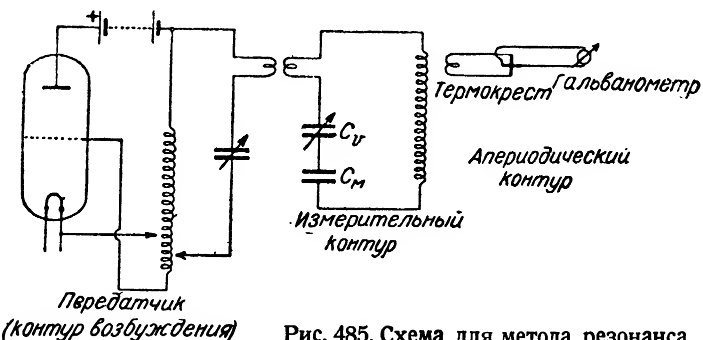


Рис. 485. Схема для метода резонанса.

нина. Следует употреблять по возможности тонкие проволоки (проволоки толщиной в волос, диаметром 0,05 мм или меньше). После этого сосуд сужают у *xx* (можно также употреблять шлиф), эвакуируют и отпаивают под вакуумом.

Рекомендуется также применение болометра (барретера) или «интегрирующего термостолбика». [1]

Метод измерения состоит в том, чтобы снять кривую резонанса. В апериодической цепи ток больше всего бывает тогда, когда в измерительной цепи (см. рис. 485) протекает максимальный ток: если длина волны колебаний в измерительной цепи равна («в р е з о н а н с е») длине волны колебаний передатчика. Путем незначительных изменений конденсатора переменной емкости получают кривую резонанса (рис. 486). C_v' — выверенный конденсатор. Внесение исследуемого диэлектрика с диэлектрической постоянной ε в $C_м$ изменяет его емкость; изменение это компенсируют, варьируя C_v, т. е. C_v меняется до тех пор, пока снова не достигается положение резонанса, тогда $C_v' + C_M = C_v'' + \varepsilon C_M$, следовательно, $\Delta C_v = (\varepsilon - 1) C_M$.

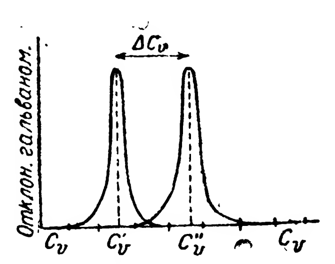


Рис. 486. Кривые резонанса.

При очень малых изменениях большая чувствительность достигается при измерениях в области наиболее крутого подъема резонансной кривой. Затруднения, возникающие вследствие непостоянства неергии колебаний во времени, можно избежать, пользуясь следующим (В. Герлях). [2]

[1] W. G e r l a c h, Physikal. Z. 13, 589 (1912.)
[2] Cp. Tüb. Diss. H. V o s s. Ann. Phys. 1930.

Два термокреста,—из коих один соединен с измерительной цепью, а другой непосредственно присоединен к первичной колебательной цепи («передатчику»), — включаются в цепь гальванометра навстречу друг другу. Соединение с цепью передатчика производят таким образом, чтобы как раз скомпенсировался термоток, вызываемый измерительной цепью. При изменении энергии компенсация остается ненарушенной. Изменение положения гальванометра показывает, независимо от энергии, соответствующие изменения частоты. Во всяком случае следует убедиться в том, что изменение энергии передатчика не вызывает изменения длины волны.

Тип ламп, который следует употреблять, зависит от специальных условий. Очень существенным является требуемая мощность: чем больше

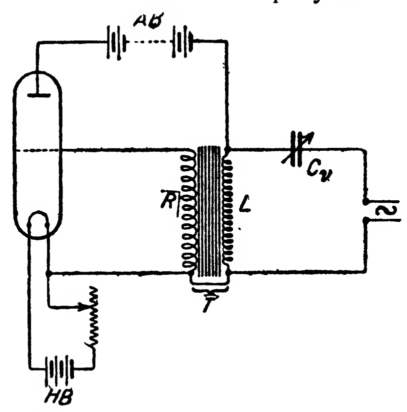


Рис. 487. Лампа как генератор колебаний.

затухание измерительной цепи — определение диэлектрической постоянной плохо изолирующих жидкостей,—тем большей мощности тип лампы должен быть применен, потому что лампы малой мощности при более сильной нагрузке и затухании или вообще не колеблются, или колеблются недостаточно равномерно. Установку для потребления большой энергии выработал В. Граффундер, применяя 75-ваттные генераторные лампы (рекомендуется всегда, — даже при применении малых типов, — параллельное соединение ламп) и в качестве анодного тока выпрямленный переменный ток. [1]

Для контроля постоянства длины волны передатчика применяются в настоящее время пьезоэлектрические осцилляторы (кварц), которые воздействуют на генераторную лампу своими упругими колебаниями, возникающими вследствие появления поперечного пьезоэлектрического напряжения. Постоянная длина волны этих передатчиков сравнивается с испытуемым передатчиком. При малых мощностях можно управлять передатчиками непосредственно при помощи пьезокварца. При этом приходится отказываться от возможности изменять длину волны передатчика.

Получение низких частот при помощи лампового передатчика (звуковой генератор) (рис. 487). Схема принципиально такая же, как и для получения высокочастотных колебаний. Вместо применяемых при этом

[1] W. Graffunder, Ann. d. Phys. 70, 225 (1923).

малых катушек самоиндукции здесь применяется трансформатор с железным сердечником T, например, нормальный трансформатор низкочастотных усилителей Telefunken. В качестве лампы достаточно взять хорошую усилительную лампу, которая не должна нагреваться слишком сильно (сопротивление в цепи катодного нагревательного тока; требуется испробовать наиболее пригодные силы тока). Схема соединения изображает легко воспроизводимую установку. Катушкой обратной связи R служит катушка с 15 000 витков, самоиндукцией L в колебательном контуре — катушка в 60 000 витков названного трансформатора. В качестве переменного вращательного конденсатора C_v (для изменения частот) годится нормальный тип с максимальной емкостью приблизительно в 2000 см. Изменением силы нагревательного тока легко может быть достигнуто изменение частоты. В месте, обозначенном ~, снимается переменный ток. Для установки колебаний и для испытания у ~ включают телефон. Устройство это очень легко воспроизвести.

Об управлении генератором звуковой частоты при помощи камертона см. Eccles и Jordan, Elektrician **82**, 704, 1919.

Метод мостика Нернста с ламповым генератором. Вполне применима нормальная схема Нернстовского мостика. Вместо индуктора или генератора Тесля употребляется ламповый генератор для высокочастотных или низкочастотных колебаний. Для приема на слух употребляется ламповый приемник с наложением колебаний (телефон) или с выпрямлением (гальванометр); при низкочастотном ходе употребляется телефон непосредственно или с промежуточным присоединением усилителя, таким же образом, как и при применении усилителя для измерения сопротивления электролита в схеме соединения Уитстоновского мостика.

Измерения с незатухающими колебаниями очень высокой частоты. Здесь нужно описать еще один испытанный метод получения волн длиной в несколько метров (приблизительно 10^8 колебаний в сек.) для измерений диэлектрических постоянных, электропроводностей и пр., так как вышеприведенные схемы применимы только для получения волн длиной приблизительно в 100 метров и выше.

Возбуждение колебаний. Два метода можно особенно рекомендовать: метод Гольборна [1] и метод Л. Бергмана. [2] Первый должен быть описан потому, что он был специально испытан для измерений растворов электролитов П. Вальденом совместно с Г. Улихом и О. Вернером. [3]

Для получения коротких волн как L (самоиндукция), так и C (емкость), согласно $\lambda = 2\pi\sqrt{L \cdot C}$, должны быть очень малы. При этом употребляются не внешний колебательный контур, а емкость самих ламп и емкость и самоиндукция внешних подводок к лампе, длина и взаимное расположение которых определяет также и обратную связь. Варьирование длины волны производится путем изменения длины подводящих проводов,

[1] Holborn, Zeitschr. f. Physik **6**, 328 (1921).

[2] L. Bergmann, Ann. d. Physik **67**, 13 (1922); пригодна также схема рис. 479 (для длин волн в 1 м); см. H. E. Hollmann, Ann. Physik **86**, 129 (1928, **86**, 1062 (1928)

[3] P. Walden, H. Ulich, O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chem. (1925); см. также стр. 497.

которые состоят из гладких прямых проволок (медь, диаметром, приблизительно, в 2 мм); *AGK* (рис. 488) — две лампы (например, Telefunken *RS*I II; но и другие типы, мощностью приблизительно в 10 ватт, являются вполне пригодными), *AB* [1] — хорошая аккумуляторная батарея (допускаемая нагрузка — 100 м А), *HB* — батарея накала, *rr* — два симметрически присоединенных добавочных сопротивления, D_1D_2 — две параллельных проволоки, помещенные изолированно друг от друга (на расстоянии 2 см), S_1 S_2 — два скользящих контакта (медная дужка) на подвижных проволоках. Колебательный контур будет:

$$AGD_1S_1D_1G_2A_2D_2S_2D_2.$$

Измерительный контур (рис. 489) присоединяется индуктивно у *M* приближением витка *I* к S_2D_2. Измерительная цепь состоит

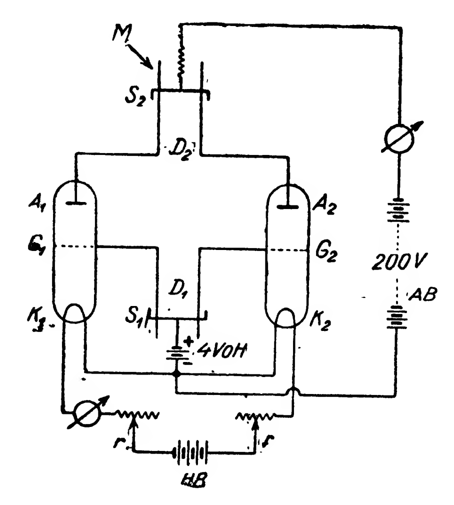


Рис. 488. Схема для получения высоких частот.

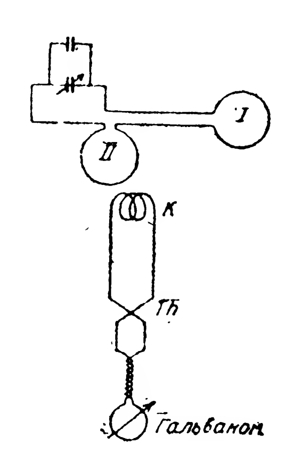


Рис. 489. Измерительная и детекторная цепь (апериодическая) с термокрестом и гальванометром для съемки резонансной кривой.

(по Вальдену) из двух проволочных витков *I* и *II* и из измерительного конденсатора (очень маленький сосуд, приблизительно, как у Друде). Длина волны зависит от размеров этой цепи.

Очень короткие волны, по Баркхаузену и Курцу, получаются при использовании только емкости и самоиндукции лампы. [2]

Много исследований и схем приведено в литературе.

Измерение магнитной проницаемости растворов. Самоиндукция катушки зависит от проницаемости среды, находящейся в пространстве обмотки. Применяется какое-нибудь одно из вышеописанных колебательных устройств. Вместо «измерительного конденсатора» употребляется «измерительная катушка». Последняя может быть легко приготовлена таким образом, что проволока катушки наматывается на стакан. Если

---

[1] Рекомендуется приобретать лампы без цоколя и все подводящие провода припаивать непосредственно к лампам и свободно отводить: уменьшение емкости и устранение ошибок в изоляции (потери на затухание).

[2] Barkhausen и Kurz, Physik. Z. 21, 1 (1920).

пользоваться методом биений, то сначала надо выверить ее с воздухом. Замещение воздуха исследуемой жидкостью изменяет самоиндукцию катушки и, следовательно, длину волны контура. Компенсацию ведут посредством изменения выверенной емкости или посредством вариометра самоиндукции или по какому-нибудь другому из описанных методов.

Нужно, однако, строго следить за тем, чтобы изменения емкости катушки не были сочтены за изменение самоиндукции. Для того, чтобы избежать емкостных влияний, каркас катушки оклеивают отдельными друг от друга (для предупреждения токов Фуко) продольными полосками станиоля; можно также воспользоваться двустенным сосудом, между стенками которого налита серная кислота, отведенная к земле. [1]

Диэлектрическая постоянная

Электростатическая емкость конденсатора зависит от геометрических размеров металлических пластин, лежащих друг против друга, и от природы «диэлектрика», находящегося между ними. Последняя определяется диэлектрической постоянной (DK).

DK — число, которое выражает отношение величины емкости конденсатора с вакуумом между пластинами (C_0) и с веществом данной DK $= \varepsilon$ — между пластинами (C) (рис. 490):

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0},$$

DK вакуума принимают равной 1.

Емкость конденсатора, состоящего из двух пластин, лежащих друг против друга, общей поверхности F с диэлектриком, толщиной d и DK $= \varepsilon$, выражается в сантиметрах

$$C = \frac{\varepsilon \cdot F}{4\pi \cdot d}.$$

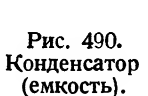


Рис. 490. Конденсатор (емкость).

Последовательное и параллельное соединение конденсаторов. Последовательно включенные конденсаторы, с емкостью C_1, C_2, C_3, имеют общую емкость (рис. 491a):

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3}$$

$$C_s = \frac{C_1 C_2 C_3}{C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_1}.$$

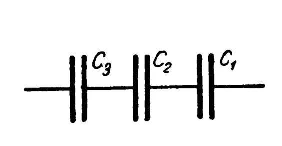


Рис. 491a. Последовательное включение конденсаторов.

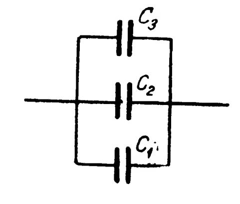


Рис. 491b. Параллельное включение конденсаторов.

Параллельно включенные конденсаторы с емкостью $C_1 C_2 C_3$ имеют общую емкость (рис. 491b): $C_p = C_1 + C_2 + C_3$. C_s меньше чем C_p.

Последовательное соединение применяется часто в тех случаях, когда конденсаторы должны выдержать большое напряжение. В таких

[1] Falkenberg, Z. Physik 5, 201 (1921).

случаях соединяют большие конденсаторы последовательно и получают малую емкость с большой прочностью по отношению к пробою.

Конденсаторы переменной емкости (см. рис. 492 а — е) изготовляются:

а) как шиберные конденсаторы. Между двумя (или несколькими, вообще говоря n) металлическими пластинами, прочно смонтированными на близком расстоянии друг от друга и электрически связанными, вдвигается еще одна (n—1) металлическая пластина (рис. 492 а и b).

Другая форма: между двумя металлическими пластинами, которые образуют обе обкладки одной емкости, вдвигается стеклянная или слюдяная пластина. Такого рода устройство допускает очень тонкие изме-

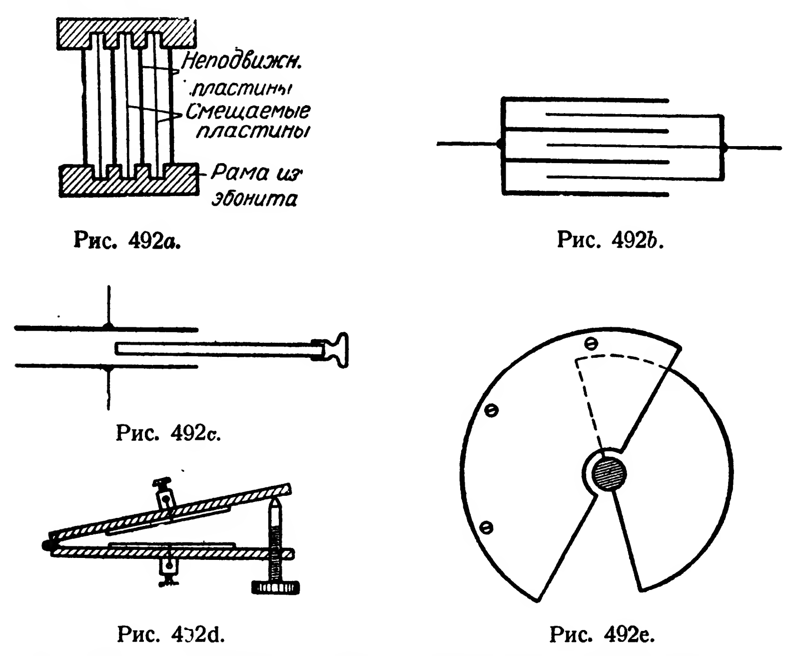


Рис. 492*a*. Рис. 492*b*.

Рис. 492*c*.

Рис. 492d. Рис. 492e.

Рис. 492 а—е. Простейшие формы конденсаторов переменной емкости.

нения емкости (рис. 492 с). По желанию можно присоединить к конденсатору шкалу или микрометрический винт;

b) как конденсаторы с наклоном. Две изолированные пластины, вращаемые в сочленении, составляют обкладки. Наклон изменяется при помощи винта со шкалой. Этот тип пригоден для очень тонких изменени емкостей (рис. 492 d);

с) как вращающиеся конденсаторы, состоящие из n связанных друг с другом полуокружных металлических пластин, между которыми посредством вращения одного из наборов пластин вдвигаются (n—1) одинаковых и также между собою связанных пластины (рис. 492е) (их можно приобрести в любом магазине принадлежностей для радиотехники).

Согласно определению DK, каждый метод для измерения емкости является пригодным также и для определения DK. Определяется значение емкости конденсатора с диэлектриком DK_ε и без него. В последнем

случае — с воздухом между пластинами — DK воздуха принимается $=1$, что, строго говоря, допустимо только для вакуума. Однако, при нормальных условиях DK воздуха разнится от единицы только в шестом знаке после запятой.

Здесь мы рассмотрим две группы методов:

1. Методы мостика.
2. Методы волн.

Жидкости. Метод мостика аналогичен методам измерения сопротивления при помощи мостика для постоянного или переменного тока. В качестве измерительного прибора с мостиком для переменного тока употребляется телефон, колебательный гальванометр, ваттметр или один из вышеописанных методов для обнаружения колебаний; в качестве источника тока употребляется индуктор, дающий высокий тон: зуммер (Сименс и Гальске) или ламповый генератор (см. рис. 477 или 478).

Простейшее устройство с мостиком (рис. 493). C_1 и C_2 — сравниваемые емкости, $R_1 R_2$ — мостик Уитстона (гладкая проволока, установка приблизительно около середины), C_1 — конденсатор, в котором производится измерение, сначала наполняют воздухом, а затем средой с $DK = \varepsilon$; C_2 — соответственный конденсатор переменной емкости. Обязательным является отсутствие тока в цепи T:

Рис. 493. Мостик Уитстона для сравнения емкостей.

$$\frac{\begin{matrix} C_1 : C_2 = R_2 : R_1 \\ \varepsilon C_1 : C_2' = R_2 : R_1 \end{matrix}}{\varepsilon = C'_2 : C_2}, \quad \text{или} \quad \frac{\varepsilon C_1 : C_2 = R'_2 : R'_1}{\varepsilon = \dfrac{R_1 \cdot R'_2}{R_2 \cdot R'_1}}.$$

Необходимым условием является, чтобы диэлектрик не обладал электропроводностью. Нижеследующими методами можно также пользоваться для (слабо) проводящих диэлектриков.

Нернстовский метод мостика (рис. 494 a—c). R_1 R_2 C_v C — составляют четыре ветви мостика Уитстона, к которому у ∽ подводится переменный ток (зуммер) или лучше ламповый генератор (см. ниже). T — телефон для установки мостика.

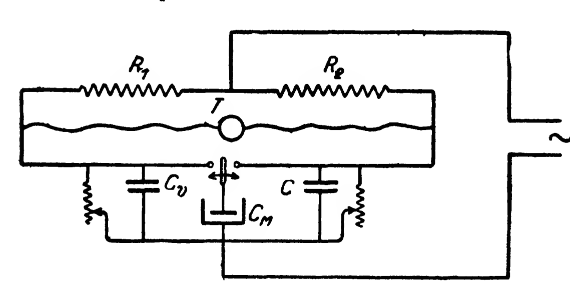


Рис. 494a. Нернстовский метод мостика для измерения диэлектрической постоянной.

Пусть C_v будет переменный, C — постоянный конденсатор, C_M — измерительный конденсатор, в который вводится исследуемая жидкость (рис. 494 *b*). R_1 и R_2, а также и r — жидкостные [1] сопротивления (свободные от самоиндукции), приготовленные по способу, данному на рис. 494 c. R_1 равно R_2. В качестве жидкости реко-

[1] На рис. буквы r отсутствуют; сопротивления находятся слева от C_v и справа от C.

мендуется (Нернст): 121 г маннита, 41 г борной кислоты, 0,06 г KCl, растворенные в воде до 1000 см³. C_M наполняется:

1) исследуемой жидкостью с $DK=x$
2) жидкостью с известной $DK=\varepsilon$
3) воздухом.

Емкость в этих случаях будет:

$$C_x + C_L$$
$$C_\varepsilon + C_L$$
$$C_0 + C_L$$

где C_L — емкость подводящих проводов.

C_M каждый раз сначала присоединяют параллельно к C, а C_v устанавливается на отсутствие звука в телефоне; после этого C_v присоединяется параллельно к C, а C_v устанавливается опять на отсутствие тока в ветви с телефоном. Требуемое изменение ΔC_v равно двойной емкости $C_M + C_L$. Таким же образом поступают при всех трех вышеназванных наполнениях конденсатора C_M. Требуемые каждый раз изменения емкости конденсатора сравнения обозначим через:

$$\Delta C_{vL},\ \Delta C_{vx},\ \Delta C_{v\varepsilon}.$$

Тогда:

$$\Delta C_{vL} = C_{M_0} + C_L;\ \Delta C_{vx} = C_{M_0} \cdot x + C_L;$$
$$\Delta C_{v\varepsilon} = C_{M_0} \cdot \varepsilon + C_L,$$

отсюда следует:

$$x = 1 + (\varepsilon - 1)\,\frac{\Delta C_{vx} - \Delta C_{vL}}{\Delta C_{v\varepsilon} - \Delta C_{vL}}.$$

Рис. 494b. Измерительный конденсатор.

Рис. 494c. Электролитическое сопротивление.

Если употреблять в качестве C_v конденсатор, изображенный на рис. 492с, то расстояние, на которое стеклянная пластинка перемещается между металлическими пластинами, дает непосредственно меру изменения ΔC_v.

В качестве жидкости для сравнения с $DK=\varepsilon$ выбирают, например, метаксилол $\varepsilon=2{,}7$, гексан $\varepsilon=1{,}86$, ацетон $\varepsilon=21$.

(Равенство $R_1=R_2$, которое было оговорено выше, легко проверить, если ветви R_1 и R_2 переменить местами, после того как мостик был установлен на отсутствие тока в телефоне. Если при этом в телефоне возникает ток, то надо изменять R_1 или R_2 и C_v до тех пор, пока эта замена не перестанет оказывать влияние).

Преимущество мостика Нернста состоит в том, что в нем могут быть исследуемы даже жидкости, обладающие заметной электропроводностью; для этого служат жидкостные сопротивления rr, которые включены параллельно конденсаторам C_v и C; если нельзя достигнуть хорошего минимума звука посредством изменения C_v, то надо на стороне, противоположной измерительному конденсатору, включать сопротивление (сближением электродов, рис. 494 c) до тех пор, пока не будет достигнуто отсутствие звука в телефоне.

Метод волн (Лехер). Основой метода является равенство Максвелла, согласно которому диэлектрическая постоянная равна квадрату показателя преломления:

$$n^2=\varepsilon.$$

Это соотношение годится только для электромагнитных волн большой длины.

Показатель преломления среды по отношению к вакууму равен обратному отношению скорости распространения v_M в среде и v_0 в вакууме.

$$n^2=\frac{v_0^2}{v_M^2},$$

или, так как $v=\nu\lambda$, где ν — частота колебаний, то

$$n^2=\frac{\lambda_0^2}{\lambda_M^2}=\varepsilon.$$

Диэлектрическая постоянная получается из отношения длин волн одного и того же (т. е. при $\nu=$ постоян.) электрического колебания в вакууме (или в воздухе $n=\varepsilon=1$) и в среде.

Для измерения длины волны пользуются распространением колебаний вдоль параллельных проволок, если она пробегает один раз в воздухе, а другой раз в среде с искомой диэлектрической постоянной.[1]

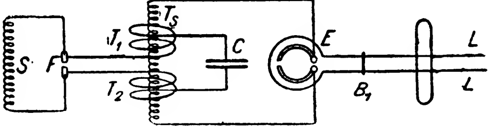


Рис. 495. Включение трансформаторов Тесла для определения диэлектрической постоянной по методу Друде.

Рекомендуется следующая установка (рис. 495).

S — вторичная катушка нормального маленького индуктора (с искрой максимальной длины n приблизительно в 7 см).

С клеммами на концах соединен при помощи коротких толстых проволок (диаметром в 1 мм) искровой промежуток F между цинковыми электродами при длине искры приблизительно в 2—3 мм и толщине электродов в 4 мм. Эти электроды присоединены к первичной катушке трансформатора Тесла T_1T_2, которая составлена из двух одинаковых половин. Она состоит из 5-ти витков $(2\times 2^1/_2)$, диаметром в 150 мм из $2^1/_2$-миллиметровой оголенной медной проволоки. Направление обмотки ясно из рисунка: нарисованные жирной чертой части лежат над, а нарисованные тонкой чертой — под сердечником, который вставлен во вторичную катушку трансформатора T_s. Последняя представляет собой деревянный цилиндр, пропитанный парафином, диаметром в 70 мм, на котором намотано 300 витков из 0,4 мм проволоки. Первичная катушка прочно прикрепляется на толстое парафинированное картонное кольцо при помощи проволочных зажимов.

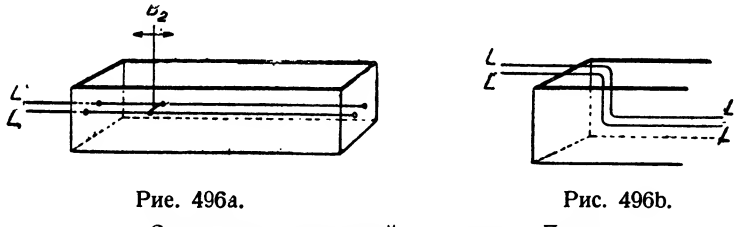
Два других конца первичной катушки соединены с толстостенной лейденской банкой C емкостью приблизительно в 100 см, которая

---

[1] Метод Л е х е р а, Wied. Ann. d. Physik **41**, 850 (1890), в модификации, предложенной Д р у д е.

устанавливается на изолирующей подставке. Концы вторичной катушки ведут к нормальному возбудителю Блондло E с длиной полуволны приблизительно в 36 см, состоящему из двух полудуг, диаметром в 5 см, из медной 3-миллиметровсй проволоки с маленькими полушариками в качестве электродов. Полудуги должны быть установлены так, чтобы расстояние искрового промежутка (приблизительно в 1 мм) можно было бы варьировать достаточно тонко. Полудуги охвачены проволочным кольцом из 1-миллиметровой проволоки, переходящей в две длинные проволоки LL. Возбудитель Блондло очень полезно помещать в керосин. В покупных возбудителях связь полудуг с проволокой цепи слишком узка. Лучше, чтоб расстояние было 5 см, а диаметр проволочного контура составлял бы, таким образом, 15 см.

Частота возникающих колебаний определяется размерами возбудителя Блондло. Окружающее его проволочное кольцо индуктивной связью воспринимает колебания, распространяющиеся вдоль проволок LL. В первом узле колебаний на проволоки кладется проволочная петля B_1. Неоновая трубка со щелочными электродами лежит над проволоками.



Рие. 496a. Рис. 496b.

Сосуды для жидкостей при методе Друде.

приблизительно на 15 см позади B_1. Петлю B_2 перемещают вдоль проволок. В узлах колебаний трубка не светится, в пучностях же — делается светящейся. Измеряется расстояние между узлами или пучностями $e_0={}^1/_2\lambda_0$ (надо брать среднее из нескольких следующих друг за другом расстояний между узлами). Затем вместо проволок на воздухе присоединяют проволоки, проведенные через сосуд с жидкостью, как это показано на рисунке 496a, и продолжают измерение; при этом получаются другие расстояния $e={}^1/_2\lambda$, отсюда $e=\frac{\lambda^2{}_0}{\lambda^2}=\left(\frac{e^2}{e}\right)^0$ Длина сосуда для воды равна приблизительно 20—25 см, для керосина — приблизительно 75 см.

Такие сосуды легко сделать самому, если деревянный ящик ($8\times8\times$ 100 см) выложить внутри стеклянными полосами и ввести изогнутые проволоки (рис. 496b). Еще удобнее налить испытуемые жидкости в вертикально поставленные стеклянные трубки, в которые введены две параллельные проволоки, замкнутые мостиком, который можно передвигать сверху (вдоль линейки). Испытанные размеры: внутренний диаметр стеклянной трубки 5—6 см; расстояние между проволоками 2 см; толщина проволоки 1,5—2 мм.

Если в распоряжении имеется мало вещества, то его помещают в небольшие скляночки с впаянными проволоками, которые и служат мостиками для вставления сверху проволок. Настройка контура, т. е. потребный сдвиг мостика для возобновления резонанса, определяется в самих скляночках в единицах диэлектрической постоянной предварительными

опытами с жидкостями, постоянная которых известна (по Друде: смеси бензола с ацетоном).

Этот метод годится также и для жидкостей с большой электропроводностью; чем больше электропроводность, тем короче расстояние, на котором при перемещении бюгеля (петли) B_2 еще получается свечение (вследствие поглощения волн в жидкости).

Другие способы получения интенсивных, постоянных затухающих колебаний высокой частоты см. Dänzler, Ann. Physik **2**, 27, 1929; Weichmann, Physikal. Z. **22**, 535, 1921.

Очень большие частоты дает «массовый излучатель», см. Глаголева-Аркадьева, Z. Physik **24**, 153.

Твердые тела. Для твердых тел пригодным является метод мостика:

а) непосредственно, если тело в форме пластинки поместить в конденсатор;

б) косвенно: тело любой формы помещают в конденсатор, окруженный жидкостью, и таким образом определяют изменение DK (способ, аналогичный методу пикнометра для определения удельных весов твердых тел).

Электролиты. Установка для высоких частот по схеме Баркхаузена и Курца; см. Hellmann и Zahn, Ann. Physik **80**, 191 (1926); **81**, 711 (1926). Там же дальнейшая литература, в особенности описание подходящих сосудов для измерительных конденсаторов и схемы с болометром.

Магнитные измерения

Все способы основаны на измерении потока индукции или действия сил.

Магнитные единицы. Сила магнитного поля H — в гауссах (абсолютных электромагнитных единицах) есть отнесенная к единице магнитной массы механическая сила, с которой поле действует на положительную (северную) магнитную массу, или число силовых линий, проходящих нормально к одному квадратному сантиметру сечения.

Для получения магнитных полей служат, главным образом, электромагниты. Катушки без железа с охлаждаемыми водой витками при продолжительной нагрузке создают поле не выше 500—1000 гаусс (поле в середине катушки $H = 4\pi N \frac{i}{10}$; i — сила тока в амперах, N — густота намотки = общему числу витков, деленному на длину катушки; соотношение действительно лишь для катушек, диаметр которых мал по сравнению с длиной). Сильные поля на короткое время можно получить значительной перегрузкой катушки без железа. Можно нагружать на короткое время катушки из медной проволоки диаметром 0,5 мм током в 30 ампер и даже больше (поле на каждый слой обмотки $\sim$ 600 гаусс).

Поток магнитной индукции $B = \mu \cdot H$; B — есть число линий, проходящих нормально к площади в один квадратный сантиметр в веществе с магнитной проницаемостью μ. Поток индукции составляется из линий поля H и линий намагничивания $4\pi\varkappa H \cdot B = H +$

$+4\pi\varkappa H = H + 4\pi J$; $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$. $J = \varkappa H$ = интенсивность намагничивания = магнитному моменту единицы объема под действием H гауссов = силе полюса на 1 см². Итак, $H + 4\pi J$ = (числу линий поля + число линий, исходящих из полюса) на 1 см². Магнитная восприимчивость на единицу объема — $\varkappa$; восприимчивость на единицу массы $\chi = \frac{\varkappa}{\delta}$. Для парамагнитных тел $\varkappa > 0$ и $\mu > 1$; для диамагнитных $\varkappa < 0$ и $\mu < 1$; $\varkappa$ в обоих случаях не зависимо от поля; μ диа- и парамагнитных тел с точностью до $\pm 10^{-}$ равна 1 ($\varkappa \backsim 10^{-6}$ до 10^{-7}). Для ферромагнитных тел: $\varkappa > 0$, $\mu > 1$; $\varkappa$ и μ являются функцией силы поля.

К ферромагнитным телам относятся: железо, кобальт, никкель, одна из (еще не вполне исследованных) модификаций марганца, сплавы этих элементов; сплавы одного из этих элементов с не-ферромагнитными, например, NiCu, FeCr и многие другие; наконец, некоторые сплавы не-ферромагнитных элементов, например, сплавы Гейслера.

Рис. 497. Установка для магнетометрических измерений.

μ является функцией силы поля и зависит от предварительной механической, термической и магнитной обработки материала. Далее, она зависит от температуры. Выше характерной для каждого ферромагнитного тела температуры μ для всех ферромагнитных тел становится равным 1 с точностью до 10^{-6} (парамагнетизм выше «точки Кюри»). «Точка Кюри» для чистого никкеля лежит при 358° (примеси понижают ее), «точка Кюри» для железа — при 770°.

Магнетометрический способ. Кривая намагничивания определяется следующим образом: измеряется действие на магнетометр стержня, намагничиваемого возрастающим или убывающим магнитным полем. На рис. 497 $\mu\mu$ изображает магнитную систему магнетометра, установленную в направлении север-юг; в направлении запад-восток, на некотором расстоянии (30—80 см), расположено по одной катушке; последние рассчитаны так, что их общее магнитное воздействие на магнетометр, при одинаковой силе тока, равно нулю. В одну из этих катушек (например, I) вносится намагничиваемый стержень и подвергается затем, после предварительного полного размагничивания, воздействию медленно усиливаемого поля катушки. Под влиянием магнитного поля стержень намагничивается до величины J(= магнитному моменту на единицу объема или силе полюса на квадратный сантиметр). Отклонение стрелки магнетометра магнитом с моментом M, при среднем расстоянии R, равно $\frac{2M\mu}{R^3}$.

Если известна направляющая сила магнетометра (μH_0; H_0 = силе земного

поля), то по тангенсу угла отклонения определяют M, а затем и $J=\frac{M}{v}$ (v — объем стержня) в абсолютных единицах.

По достижении насыщения ток ослабляется до нуля. Таким образом получают основную кривую намагничивания $O—S$ и обратную часть петли гистерезиса $S—R$ (R — остаточная индукция). Создавая в катушке I противодействующее поле H, определяют, при какой силе поля уничтожается остаточная индукция (коэрц. поле OC). При возрастании силы поля мы снова получаем насыщение ($—S$) и остаточную индукцию — R. Площадь полученной гистерезисной петли дает возможность вычислить потери на гистерезис при полном двойном перемагничивании (цикле). Внешние помехи (изменение земного поля) очень неприятны; избегнуть их можно применением астатических систем. Очень удобная установка для съемки гистерезисных петель при помощи регистрирующих приборов описана Лерером.[1] Наличие таких приборов чрезвычайно важно, так как безукоризненные гистерезисные кривые можно получить *только* магнетометрическим путем.

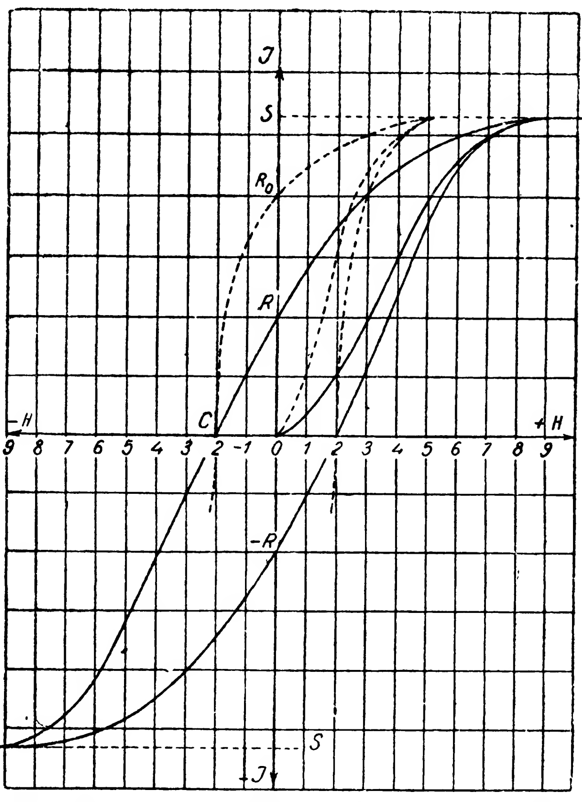


Рис. 498. Кривая гистерезиса ферромагнитного тела.
——— измеренная кривая.
- - - - - исправленная кривая.
OC — коэрцитивная сила, OR — кажущаяся остаточная индукция; OR_0 — истинная остаточная индукция; $I_{max}=S$ насыщение. Подымающаяся из O ветвь кривой есть основная кривая намагничивания; петля — петля гистерезиса, при чем ограничиваемая ею площадь является мерой для потерь энергии при намагничивании.

На рис. 498 дана общая форма основной кривой намагничивания и гистерезисной петли.

Всегда необходимо учитывать обратное влияние полюсов на намагничивание стержня; оно тем меньше, чем длиннее и тоньше стержень (размагничивающее действие концов). Это размагничивающее действие сказывается в том, что внешнее поле ослабляется, т. е. истинная («эффективная») намагничивающая сила поля H_0 оказывается меньше, чем вычисленное поле H катушки. Вообще, $H_0=H—NJ$; N — называется коэф-

[1] E. Lehrer, Z. techn. Physik 9, 136 (1928).

фициентом размагничивания. Он зависит от размеров стержня и от J или $\varkappa$; только для эллипсоида он независим от J. Поэтому, где это только возможно, испытуемому образцу нужно придавать форму эллипсоида. На рис. 498 пунктиром нанесена кривая, исправленная на размагничивание. При этом получается истинное остаточное намагничивание OR_0, которое всегда больше кажущегося, в то время как внесение поправки не влияет на величину коэрцитивной силы.

Индукционные способы. Под влиянием гомогенного магнитного поля H в каждом теле возникает индукция $B = \mu H$. Этот способ измерения μ или $\varkappa$ применяется лишь для ферромагнитных тел, так как для других веществ B приближается к H с точностью до 10^{-6}.

Проще всего измерение μ или, соответственно, B производится следующим образом: подлежащее исследованию тело, в форме стержня или эллипсоида (рис. 499), помещается в длинной катушке (намагничивающей); на середину стержня плотно надета вторая катушка с большим числом

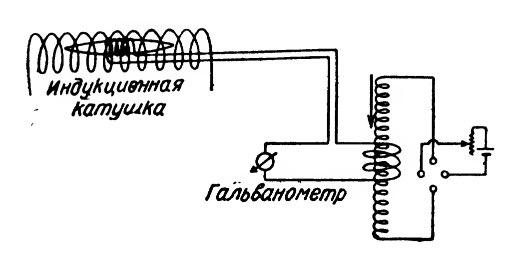


Рис. 499. Установка для баллистических измерений.

Рис. 500. Кривая коммутации.

витков тонкой проволоки («индукционная катушка»), связанная с баллистическим гальванометром. При возникновении или изменении поля H в катушке также возникает поле H, а в ферромагнитном сердечнике — поток индукции B, вызывающий появление в индукционной катушке э.д.с., а в баллистическом гальванометре — импульса индукционного тока. При этой установке за основу обычно принимают кривую коммутации (свободную от гистерезиса), изображенную на рис. 500; определяют индукцию, вызывающую изменение поля от $-H$ до $+H$ (коммутируя ток в катушке поля), при изменяющемся H. Эта кривая индукции не зависит от предварительной магнитной обработки (она свободна, например, от индукции), если перед каждым измерением поле каждый раз (при каждом новом значении) несколько раз коммутируется.

Так как H обычно мало по сравнению с B, а катушка тесно охватывает стержень, то отклонение баллистического гальванометра служит непосредственной мерой B, т. е. дает непосредственно $\mu = \frac{B}{H}$.

Для абсолютных измерений μ гальванометр необходимо градуировать на баллистические отклонения (например, при помощи эталона взаимной индукции или, проще всего, при помощи земного индуктора); должна быть известна общая площадь витков индукционной катушки, а H — измерено в гауссах.

Точное измерение B или, соответственно, μ является очень трудной задачей. И при относительных измерениях нужно действовать с осто-

рожностью, чтобы не притти к ложным выводам. Вот несколько примеров. Необходимо сравнить несколько стержней. Так как размагничивание зависит от размеров стержней, то различные кривые (H, B) или (H, J) ничего еще не говорят о магнитных свойствах, пока кривые не исправлены на коэффициент размагничивания. Или необходимо исследовать один и тот же образец после различной термической обработки; полученные кривые дают лишь качественное представление об изменениях магнитных свойств, количественную же зависимость можно выяснить лишь после определения коэффициента размагничивания.

О магнитном анализе железа и его соединений (карбида, нитрита и т. д.) при помощи авто-магнитно-регистрирующего определения точки Кюри см. E. Lehrer, Z. techn. Physik **10**, 77 (1929).

Литература: E. Gumlich, Magnetische Messmethoden (Verl. Vieweg & Sohn). Там же и описание всех ферромагнитных способов.

[М. Меськин. Магнитные сплавы и их свойства. Л. 1932]. *Ред.*

Способы, основанные на действии сил

Проницаемость пара и диамагнитных тел очень мало отличается от 1 (на 10^{-5} до 10^{-7}), поэтому измерение индукции или магнитного момента в этом случае вообще непригодно. Можно производить измерение индукции, наблюдая изменение самоиндукции колебательного контура при внесении в него исследуемого вещества; однако способ этот сопряжен со значительными трудностями. При этом применяют электронные лампы, а именно колебательные контуры (см. стр. 538 и сл.); основной источник ошибок заключается в одновременном изменении емкости и затухании катушки (см. стр. 548, 549).

Гораздо более пригодны способы, основанные на действии на испытуемое тело силы в неоднородном магнитном поле. Эти способы пригодны и для ферромагнитных измерений, но применяются они в отдельных исключительных случаях (например, при исследовании очень малых образцов).

А. Способ Кюри. Тело объема V и удельной восприимчивости $\pm \varkappa$ в некотором месте негомогенного поля в вакууме, напряжение которого — H, а негомогенность (градиент поля) $\frac{dH}{dx}$, будет находиться под действием силы F, направленной по x вдоль градиента:

$$F = \pm \varkappa \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dx}$$

Порядок величин: $\varkappa = 10^{-6}$; $V = 0{,}1$ см^3; $H = 3000$ гаусс;

$$\frac{dH}{dx} = 1000; \; F = 3 \cdot 10^{-1} \text{ дин}.$$

Если тело находится не в вакууме ($\mu = 1$; $\varkappa = 0$), а в среде с восприимчивостью $\varkappa_0$, то сила зависит от разности восприимчивостей тела и окружающей среды, так как и на эту последнюю, конечно, действуют магнитные силы. В этом случае, в предыдущую формулу подставляют вместо $\varkappa$ величину $\varkappa - \varkappa_0$.

Если тело состоит из смеси диамагнитного ($\varkappa_d$) и парамагнитного ($\varkappa_p$) вещества, то сила $F = (\varkappa_p \cdot V_n - \varkappa_d \cdot V_d) \cdot H \frac{dH}{dx}$. Если тело находится на границе гомогенного магнитного поля (рис. 501), то негомогенность направлена перпендикулярно к H_x по прямой, симметричной относительно обоих полюсов $\left(\frac{dH_x}{dz}\right)$. Диамагнитное тело движется в направлении $\frac{dH_x}{dz}$ (указанном стрелкой на рис. 501), парамагнитное — наоборот, обратно направлению $\frac{dH_x}{dz}$ (метод Кюри).

Выполнение способа заключается в следующем.

Тело подвешивается к крутильным весам известной чувствительности (при горизонтальном направлении силы поля) или к весам с коромыслом (при вертикальном направлении силы поля). Поле и его изменения из-

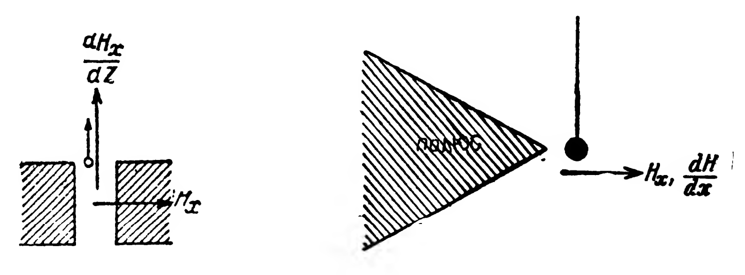


Рис. 501. Действие сил на границе гомогенного магнитного поля.

Рис. 502. Действие сил перед магнитным полюсом

меряются помощью маленькой испытательной катушки. Форму и расположение полюсов подбирают так, чтобы величина градиента поля в пределах испытуемого тела изменялась возможно меньше. Подробности см. Curie и Chéneveau.

Если тело подвешено перед одним из полюсов магнита (рис. 502), то негомогенность направлена по стрелке. Если тело отталкивается, то $\varkappa$ — отрицательно, и тело называется диамагнитным; если оно притягивается, то $\varkappa$ — положительно, а тело — парамагнитно (Фарадэй; этот способ измерений применяется редко).

B. Способ Фарадэя. Если тело в форме стержня расположено в симметрично-негомогенном поле (рис. 503) так, что оно свободно может вращаться, то оно поворачивается перпендикулярно к линии, соединяющей полюса, если оно диамагнитно, и параллельно к ней, — если оно парамагнитно (Фарадэй). Негомогенность направлена здесь перпендикулярно к линии, соединяющей полюса (к направлению поля H). Шарик в этом поле (рис. 503) движется или в направлении $\frac{dH}{dz}$ или $-\frac{dH}{dz}$ (способ Кюри), так что пондеромоторная сила действует таким же образом, как и в случае, изображенном на рис. 501. Точно в центре поля положение шарика устойчиво.

Выполнение способа:

Для определения восприимчивости по моменту вращения стержня в негомогенном поле стержень подвешивается горизонтально на упругой нити, момент кручения которой известен. Нить укреплена в головке, могущей вращаться и снабженной градусными делениями; при помощи этой головки стержень, выведенный из положения равновесия под действием поля, возвращается в исходное положение. Угол обратного закручивания служит мерою действия силы поля на стержень в нулевом положении.

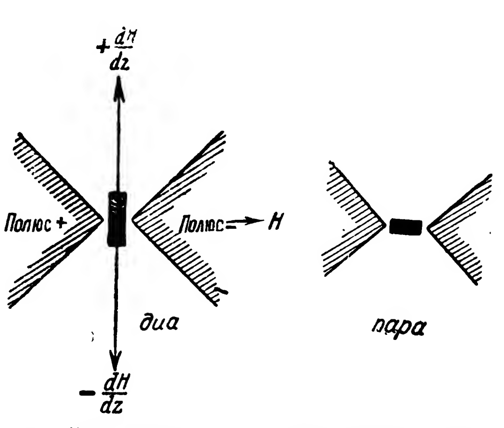


Рис. 503. Действие сил в симметрично негомогенном поле.

Абсолютные измерения затруднительны, так как H и $\frac{dH}{dx}$ определяются с трудом. Поэтому сравнивают действие силы на испытуемое тело с действием на тело той же формы и известной восприимчивости (например, со стержнем из чистого висмута или олова).

Очень просто по этому способу определяется восприимчивость жидкостей. Между полюсами магнита стоит маленькая кювета, в которую погружен стержень (например, из кварца). Определяют силу, действующую на стержень в воздухе, в воде и в исследуемой жидкости. Если имеется лишь небольшое количество жидкости, то этот метод является единственно пригодным.

Силы таковы:

Стержень в воздухе $F_0 = (\varkappa_{\text{стержня}} - \varkappa_0)\, H \frac{dH}{dx} V_{\text{стержня}}$

» » воде $F_1 = (\varkappa_{\text{стержня}} - \varkappa_{\text{воды}})\, H \frac{dH}{dx} V_{\text{стержня}}$

» » жидкости $F_2 = (\varkappa_{\text{стержня}} - \varkappa_{\text{жидк.}})\, H \frac{dH}{dx} V_{\text{стержня}}$

откуда

$$\varkappa_{\text{жидкости}} = \frac{(F_1 - F_2) F_0}{(F_0 - F_1) F_1} (\varkappa_{\text{воды}} - \varkappa_0)$$

$\varkappa_{\text{воды}}$ и $\varkappa_0$ известны ($\varkappa_{\text{воды}} = -0{,}729 \times 10^{-6}$; $\varkappa_0 = 35 \times 10^{-6}$ при 20° и 760 мм).

С. Способ Вейсса. В гомогенном поле (рис. 504) не возникает пондеромоторной силы, — наблюдается только вращение. Так как этот момент вращения пропорционален $\varkappa^2 H^2$, то диа- и парамагнитные тела располагаются всегда параллельно полю. Эта сила очень мала — при $\varkappa = 10^{-6}$ и $H = 10\,000$ гаусс на 1 см³ она равна, примерно, 10^{-3} дин (зависит от формы стержня). Этот способ с успехом применяется для исследования малень-

диа пара

Рис. 504. Действие сил в гомогенном поле.

ких стержней из сильно магнитных материалов (также ферромагнитных тел). Момент вращения (для ферро-, пара- и диамагнитных тел) имеет максимум при расположении стержня (примерно) под углом 45° к направлению линий сил поля.

D. Способ Гуи (рис. 505). Если длинный стержень сечения q одним концом внести в гомогенное поле H, при чем другой конец будет находиться вне поля, то развивается сила $F = \frac{1}{2} \varkappa q \cdot H^2$, под влиянием которой стержень втягивается внутрь поля или выталкивается из него, в зависимости от того, парамагнитен или диамагнитен материал. Если на другом конце поле рассеяния магнита еще заметно (H'), то сила

$$F = \frac{1}{2} \varkappa q \, (H^2 - H'^2).$$

В основе возникновения этой силы, опять-таки, лежит негомогенность поля, а именно, переход от H к H_0 или H'.

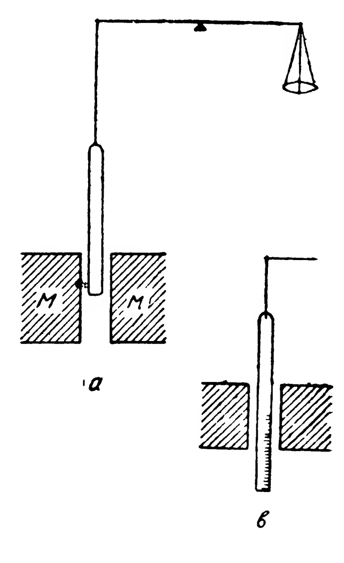


Рис. 506. Схема способа Гуи с применением весов с коромыслом.

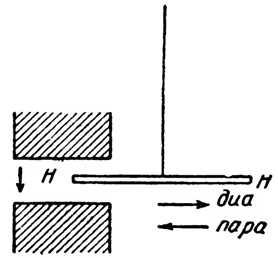


Рис. 505. Схема способа Гуи.

Выполнение способа (рис. 506).

Исследуемый стержень подвешивается к коромыслу чувствительных весов так, чтобы конец находился в гомогенном поле электромагнита или соленоида. Сила притяжения или отталкивания уравновешивается грузом на другой чашке. И этот способ пригоден также для жидкостей; стержень подвешивается в жидкости или жидкость помещается в подвешенной к весам трубке (взамен стержня). Определяют силу, действующую на пустую трубку; луч… наполнить трубку до половины и симметрично подвесить в поле. Тогда …ла, если самая трубка гомогенна в магнитном отношении, прямо проп…иональна разности восприимчивости жидкости и находящегося над не… …аза.

Вместо нормальных ко… …ысловых весов можно пользоваться бифилярным подвесом стержня. … …нитное поле направлено перпендикулярно к стержню сверху вниз или … …еди назад (рис. 507). Перемещение стержня компенсируется каким… …о вспомогательным приспособлением. Эта установка особенно усов…нствована Вейссом и его учениками.[1] Магнитное перемещение он компенсирует электродинамически: на свободном конце стержня укреплена катушка (i ампер), входящая в другую,

[1] См. G. Foex и R. Forrer, J. Physique Rad. (6) 7, 180 (1926).

неподвижную. Через эту последнюю пропускается такой же ток $\pm \mathfrak{J}$, электродинамический эффект которого $\pm i \cdot \mathfrak{J}$ как-раз компенсировал бы магнитную силу.

О применении этого способа в соединении с коромысловыми весами в вакууме см. F. Simon и J. Aharoni, Z. physikal. Ch. (B) 4, 175, 1929.

E. Способ Квинке (рис. 508). Восприимчивость жидкостей определяется, согласно уже изложенным соображениям, непосредственно по высоте поднятия в капилляре. Если жидкость находится в U-образной трубке, одно колено которой расположено в гомогенном поле, то на поверхность жидкости действует та же сила, что и на стержень (рис. 508). Поверхность жидкости опускается или

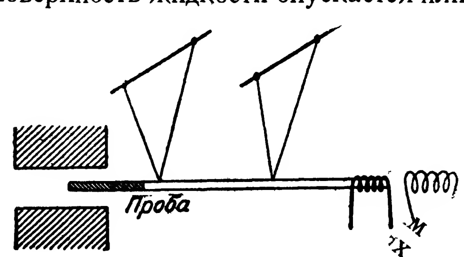


Рис. 507. Метод Гуи (по Вейссу).

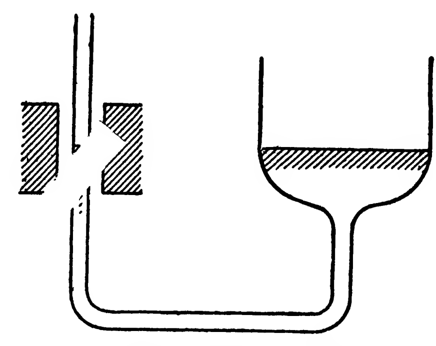


Рис. 508. Метод Квинке (основанный на измерении высоты поднятия жидкости в капилляре).

поднимается на $h = {}^1/_2\, g\delta(\varkappa - \varkappa_0)\, H^2$; δ — плотность, $\varkappa$, $\varkappa_0$ — восприимчивость жидкости и находящегося над ней газа (Квинке), независимо от сечения трубки.

Методика измерения заключается в следующем.

Берут U-образную трубку, внешнее колено которой, находящееся вне поля, настолько широко по сравнению с другим, что изменение высоты h в другом колене не сказывается заметно на положении мениска в нем самом. Измерение производится двояко: или измеряют изменение высоты столба жидкости в поле (мениск должен находиться все время в гомогенном поле) или изменяют высоту мениска во внешнем колене, отливая или доливая жидкость до тех пор, пока мениск в колене, находящемся в поле, не займет первоначального положения. В первом случае магнитное давление равно гидростатическому $h_m\delta$, во втором — высота прибавленного (или отбавленного) для компенсации магнитного подъема столба жидкости $h_0 = h_m$.

По этому способу получают также разность восприимчивостей жидкости и находящегося над ней газа. Выгодно пользоваться запаянной трубкой, наполненной поверх жидкости водородом. Сила не зависит от загрязнения жидкости. Даже коллоидные частицы не мешают, если только их осмотическое давление достаточно мало.

Восприимчивость растворов солей составляется аддитивно из восприимчивостей ионов и растворителя.

Предосторожности. Наиболее свободен от магнитных ошибок способ Квинке. При других способах важно, чтобы стержень был совершенно свободен от ферромагнитных загрязнений. Обнаруживается это по тому, что восприимчивость не должна зависеть от силы поля.

При всех измерениях, за исключением измерений на чисто диамагнитных телах, необходимо следить за температурой. Парамагнитная восприимчивость на основании закона Кюри зависит от температуры. На это нужно обращать особое внимание при работе с веществами, состоящими из смеси пара- и диамагнитных тел. [1]

Закон Кюри гласит, что $\chi T = \text{const}$. В такой форме он применим лишь к парамагнитным газам и отдельным парамагнитным солям и их растворам. Обычно применим закон в другой общей форме:

$$\chi(T \pm \Delta) = \text{const}.$$

Постоянная Кюри служит для определения магнитного момента ионов (магнетоны).

Восприимчивость диамагнитных тел. Объемная восприимчивость диамагнитных тел не зависит от температуры. При обнаружении зависимости — $\varkappa$ от температуры (при гарантированном отсутствии ферромагнитных загрязнений) можно сделать вывод об изменении модификации.

Некоторые численные значения

Магнитное насыщение J (макс. момент на единицу объема)

Мягкое железо	1706
Никкель (чистый)	505 *C. G. S.*
Железо + 30% никкеля . .	0 (немагнитно)

Восприимчивость

Диамагнитные газы $\varkappa$		Парамагнитные газы χ	
Гелий	8×10^{-11}	Кислород (0°, 1 атм.) . .	104×10^{-6}
Неон	$2{,}8 \times 10^{-10}$	Окись азота NO (18°) . .	48×10^{-8}
Аргон	$7{,}5 \times 10^{-8}$		
Водород	$1{,}7 \times 10^{-10}$		
Углекислый газ.	$8{,}4 \times 10^{-10}$		

Твердые тела

	Восприимчивость $\varkappa$	Удельная восприимчивость χ
Олово (белое) 20°	$\sim +0{,}3 \times 10^{-6}$	$+0{,}03 \times 10^{-6}$
Алюминий (твердый) 18° . . .	$\sim +1{,}8 \times 10^{-6}$	$+0{,}65 \times 10^{-6}$
Кислород (твердый)—253° . .		$+375 \times 10^{-6}$
Сурьма 18°	$\sim -6 \times 10^{-6}$	$-0{,}9 \times 10^{-6}$
Висмут 15°	$\sim -15 \times 10^{-6}$	$-1{,}4_7 \times 10^{-6}$

Жидкости

Вода (20°)	$-0{,}719 \times 10^{-}$ (восприимчивость несколько зависит от температуры)	
Бензол	$-0{,}6_8 \times 10^{-6}$	
Ртуть	$-2{,}1 \times 10^{-6}$	
Висмут, жидкий	-1×10^{-7}	
Алюминий, жидкий (1000°) . .		$+0{,}5 \times 10^{-6}$
Кислород, жидкий (—185°) . .		$+241 \times 10^{-6}$

[1] Подробности см. H. Buchner, Ann. Physik (5) 1, 40 (1929).

Глава 18

Определение количеств электричества и чисел переноса

Единица количества электричества, кулон, был определен в главе XIV, стр. 386; ему отвечает вес выделившегося серебра, равный 0,00111800 грамма; это значит, что одному грамму Ag отвечают 894,46 кулонов и, соответственно этому, одному эквиваленту серебра $107{,}88 \cdot 894{,}46 = 96{,}496 \cdot 10^3$ кулонов. Это число, точное приблизительно до 0,01%, называется зарядом электрохимического эквивалента и обозначается через F. Оно означает, следовательно, постоянное количество электричества, которое потребляется при переходе эквивалента любого вещества в ионное состояние или отдается при обратном процессе.

Весовой вольтаметр. Количества электричества в этом вольтаметре, соответственно вышесказанному, измеряются (по закону Фарадэя) по пропорциональным им химическим обменным реакциям, протекающим на электродах «вольтаметров» или «кулометров».[1] Важнейшим вольтаметром является серебряный вольтаметр,[2] потому что стандартизованное определение кулона основано на электролизе нитрата серебра. В качестве катода служит в большинстве случаев платиновый тигель; анодом служит пластинка или палочка из чистого серебра. Чтобы отпадение частиц анода не оказало вредного влияния, под анод помещают стеклянную чашечку, поддерживаемую стеклянным держателем.

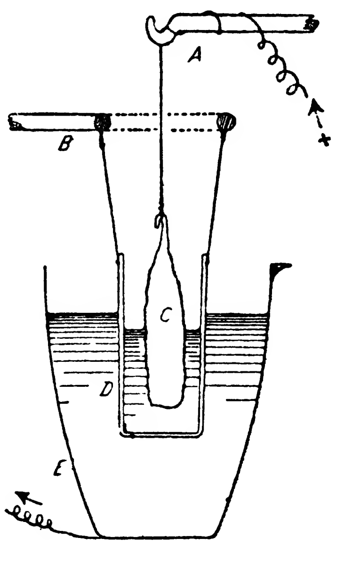


Рис. 509. Серебряный вольтаметр.

Предпочтительнее защищать анод, подвешивая его в маленький цилиндрический сосуд из фарфора или из массы Пукаля (рис. 509), потому что у анода происходят вредные побочные реакции. Уровень должен быть снаружи несколько выше, чем внутри диафрагмы, что возможно при мелких порах.

Разумеется, аноду и катоду можно придавать какую угодно форму.

---

[1] Согласно определению: количество электричества = время × силу тока—возможно, разумеется, также измерение количества электричества, как интеграла силы тока по времени.

[2] Ср. Kahle, Wied. Ann. **67**, 1 (1899); Richards, Collins и Heimrod, там же **52**, 336 (1900); затем Washburn и Bates, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1341 (1912); Bates и Vinal, там же **36**, 916 (1914); Bovard и Hulett, там же **39**, 1077 (1917); Rosa, Vinal и MacDaniel, Bull. Bur. of Stand. **10**, 475 (1914); Elektrotechn. Zeitschr. **35**, 789 (1914); Hulett и Buckner, Trans. Am. Electrochem. Soc. **22**, 367 (1912); Jaeger и v. Steinwehr, Zeitschr. f. Instrum. **28**, 327, 353 (1908); **35**, 225 (1915); v. Steinwehr, там же **33**, 352 (1913); Eisenreich, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 643 (1911); там же дальнейшая литература.

При слабых токах нужно особенно избегать соприкосновения на большом протяжении платины, серебра, воздуха и раствора; в качестве катода следует брать поэтому платиновую пластинку, нацело погруженную в жидкость, находящуюся в стакане.

Условия, при которых была установлена зависимость между кулоном и выделяющимся количеством серебра, надо строго соблюдать. Они следующие:

«Жидкость должна представлять собой раствор из 20—40 весовых частей чистого нитрата серебра на 100 частей дестиллированной воды, свободной от хлора; раствором можно пользоваться только до тех пор, пока не выделится электролитически всего 3 г серебра на 100 $см^3$ раствора.

Анод, особенно в части, погруженной в жидкость, должен состоять из чистого серебра. Катод должен быть сделан из платины. Если количество выделившегося серебра превышает 0,1 г на 1 $см^2$ поверхности катода, то серебро нужно удалить.

Плотность тока не должна превышать на аноде $\frac{1}{5}$, на катоде $\frac{1}{50}$ ампера на квадратный сантиметр.

Перед взвешиванием катод надо предварительно ополаскивать дестиллированной водой, свободной от хлора, — до тех пор пока промывная вода не перестанет показывать помутнения при прибавлении капли соляной кислоты; после этого нужно выщелачивать в продолжение 10 мин. дестиллированной водой, нагретой до 70—90°; в заключение следует ополоснуть дестиллированной водой. Последняя промывная вода не должна давать помутнения на холоду от прибавления соляной кислоты. Затем катод высушивают при нагревании, помещают в эксикатор до взвешивания и взвешивают, но не раньше, чем через 10 мин., после того как он охладился». [1]

Тигель можно считать совершенно отмытым, если после многократного промывания чистой водой его оставить на ночь целиком в чистой воде. Серебро должно образовывать крупные, блестящие кристаллы. Для высушивания очень удобно пользоваться маленькой электрической печью. Нагревать тигель можно до 250°. Для охлаждения его сохраняют в эксикаторе, в стаканчике для взвешивания, в котором потом и производится взвешивание.

Средняя ошибка определения, если взвешивают не очень малые количества серебра (примерно 0,5—1 г), составляет приблизительно $\pm$ 0,03%. Поправкой на безвоздушное пространство можно пренебречь.

Медный вольтаметр уступает по своей надежности серебряному вольтаметру. Ошибка отдельного определения, даже при соблюдении необходимых мер предосторожности, достигает 0,1—0,3%.

Важнейшими мерами предосторожности являются следующие: 1) применение подкисленного серной кислотой раствора сульфата меди (согласно Эттелю хорошие результаты получаются при пользовании раствором, состоящим из 150 г сульфата меди, 50 г серной кислоты, 50 г спирта [2] на 1000 г воды) и 2) подходящая плотность тока (не

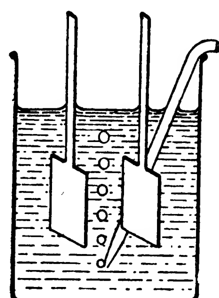
---

[1] Цит. по Z. Instr. **21**, 180 (1901).

[2] Dede [Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 238 (1911)] получил хорошие результаты, пользуясь 10—20% раствором тростникового сахара вместо спирта. Ошибка была ниже 0,1%.

ниже 2 и не выше 20 миллиампер на 1 см² поверхности катода). Дальнейшие меры предосторожности — следующие: 3) перемешивание жидкости струей углекислого газа или водорода; 4) низкая температура; 5) отделение анода и катода друг от друга при помощи глиняного цилиндра; 6) пропускание тока до начала самого измерения.[1]

Устройство пригодного медного вольтаметра показано на рис. 510. Катод вырезают из тонкого листа жести; величина его должна соответствовать измеряемой силе тока; рукоятка делается узкой, чтобы линия соприкосновения воздуха, жидкости и металла была бы по возможности малой.[2] Катод перед измерением покрывают гальванически медью, ополаскивают два раза водой, а затем спиртом, высушивают над раскаленной железной пластиной и взвешивают. При окончательном измерении проделывается то же самое.


Рис. 510. Медный вольтаметр.

Через оттянутую на конце трубку пропускают углекислый газ или водород, которые, в случае надобности, предварительно пропускают через промежуточную трубку с ватой, служащую для задержки увлекаемой током газа соляной кислоты.

1 г меди соответствует 3037 кулонам; один кулон эквивалентен 0,3293 мг меди.

Приблизительно такою же или несколько более высокою точностью, что и медный вольтаметр, обладают свинцовые вольтаметры Ф. Фишера, Тиле и Макстедта.[3] Они состоят из анода, сделанного из чистого свинца, платинового катода и раствора свинцовой соли борофтористоводородной кислоты (150 г соли + 150 г свободной кислоты на литр); такой вольтаметр выдерживает плотность тока от 1,4 до 140 mA/см². Образование кристаллов устраняют прибавлением небольших количеств желатины. Катод должен быть быстро отмыт и просушен в эксикаторе. Один миллиграмм свинца соответствует 0,9314 кулона.

Для измерения малых количеств электричества и токов слабой силы очень пригодны галоидо-серебряные вольтаметры. Они основаны на приросте веса, который получает серебряный анод в растворе, содержащем ионы хлора или брома, вследствие образования хлорида или бромида серебра.[4] Анодом служит серебряная пластинка, которая перед опытом заново гальванически серебрится в растворе серебро-цианистого калия, или гальванически посеребренная платиновая пластинка. Катодом служит платиновая пластинка. Лучшими и отвечающими повышенным требованиям являются катоды из хлористого серебра, получаемые электрическим хлорированием серебра. Электролит

---

[1] Ср. относительно этого Förster, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 106 (1897); Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 493 (1897); Richards, Collins и Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 321 (1900); Abel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 414 (1901).

[2] Соприкосновения этого можно избежать, вплавляя проволоку в стекло (ср. стр. 132).

[3] F. Fischer, Thiele и Maxted, Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 339 (1910).

[4] Галоидные соли серебра часто приобретают при этом темную, похожую на графит окраску.

состоит из не очень концентрированного подкисленного раствора хлорида или бромида щелочного металла, насыщенного соответственным галоидным серебром. Один грамм хлора соответствует 2723 кулонам, один грамм брома — 1207 кулонам.[1]

Для измерения очень больших количеств электричества часто с успехом пользуются **весовым вольтаметром с гремучим газом**. Очень удобная форма вольтаметра показана на рис. 511. Оба платиновых электрода [2] состоят из тонкого листа с загнутыми краями для придания электродам большей прочности. От соприкосновения друг с другом они предохранены стеклянными смычками; при помощи таких же стерженьков их можно прикреплять к стенкам сосуда. Подводка тока осуществляется двумя толстыми платиновыми проволоками — лучше защищенными по способу Геервагена (стр. 133, рис. 88). С сосудом, в котором производится электролиз, соединен при помощи герметического шлифа специальный сосуд, наполненный хлористым кальцием с двумя пробками из стеклянной ваты. Электролитом служит 10—20% едкий натр (Эттель); во избежание вспенивания едкого натра целесообразно применять несколько удлиненный сосуд. При применении более сильных токов сосуд для электролиза следует охлаждать в водяной бане. В случае, если для подвода тока служат голые провода, баня для охлаждения должна иметь форму, показанную на рис. 511.

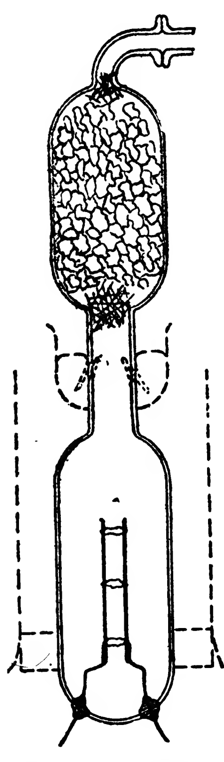


Рис. 511. Весовой вольтаметр с гремучим газом.

Уменьшение веса на 1 грамм соответствует $10{,}711 \cdot 10^3$ кулонам.

Объемный вольтаметр. Вышеописанный вольтаметр может служить для измерения малых количеств электричества, если объем полученного гремучего газа, или же объем вытесненного им другого какого-либо газа измеряется по способу, описанному на стр. 204. 1 $см^3$ сухого гремучего газа соответствует при нормальных условиях (ср. стр. 580) 5,746 кулонов.

Определение объема гремучего газа целесообразно проводить также и в тех случаях, когда требуется определить количество электричества, протекшее за время опыта. [3]

К типу объемных вольтаметров принадлежат также **ртутные вольтаметры**, [4] применяющиеся за последнее время для технических измерений тока, в которых осажденный из раствора ртутно-иодистого

[1] Ср. также W. K. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 1145 (1909).

[2] Относительно никкелевых электродов см. H. Riesenfeld, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 621 (1906).

[3] См. напр. Tafel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 2209 (1900); Lehfeldt, Phil. Mag. (6) **15**, 614 (1908).

[4] В качестве счетчика «Stiazähler» (Schott K°, Иена) по Hatfield'y. Более старые формы см. у Lehfeldt, Phil. Mag. (6) **3**, 158 (1902); v. Bolton, Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 73 (1895); Danneel, там же **4**, 154 (1897); **11**, 139 (1905).

калия металл падает в градуированную трубку. 1 миллиграмм Hg соответствует 0,9620 кулона, 1 куб. миллиметр — 13,036 кулонам при температуре 18°.

Титрационные вольтаметры пригодны особенно для измерения малых количеств электричества, так как неустранимые ошибки при отмывании и высушивании катодов как раз при малых количествах осажденного металла процентно сильно отражаются на его весе.

Серебряный титрационный вольтаметр В. А. Кистяковского. Прямая, снабженная краном трубка, расширенная снизу в шар, наполняется примерно на $\frac{1}{4}$ непосредственно перед опытом 15—20-процентным раствором нитрата калия или натрия, не имеющим примесей серебра или хлорида, снабжается серебряным анодом (см. ниже) и осторожно, чтобы по возможности избежать перемешивания растворов,[1] наполняется до верху приблизительно от $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ нормальной азотной кислотой. После этого в азотную кислоту погружают катод, состоящий из платиновой проволоки или пластины, и пропускают через раствор ток, который подлежит измерению, в направлении, указанном стрелками (рис. 512). При этом происходит растворение серебра в количестве, пропорциональном количеству электричества. По окончании опыта всю жидкость медленно выпускают через кран, при чем разбавленная азотная кислота служит для ополаскивания. Содержание растворенного серебра определяют титрованием раствором роданистого калия.[2]

Рис. 512. Титрационный кулометр В. А. Кистяковского.

Анод состоит из серебряной проволоки или пластинки, которая прикрепляется к платиновой проволоке, впаянной в стеклянную трубку, и покрывается серебром вместе с ней. Свободная часть должна быть выгнута кверху, так как растворение происходит главным образом на месте, ближайшем к катоду. Перед опытом серебряный электрод нужно посеребрить заново (гальванически, в растворе серебро-цианистого калия); в противном случае могут возникнуть побочные реакции.

Так как серебряный электрод при этом всегда окклюдирует некоторое количество цианида, то его следует хорошо отмыть или электролитически превратить в хлорид, а затем опять тем же путем — в серебро. Это производится таким путем, что сначала он употребляется в качестве анода, а затем в качестве катода в соляной кислоте.

Сила тока может достигать до 30 mA на 1 $см^2$ поверхности анода. Одному эквиваленту растворенного серебра соответствует $96,49 \cdot 10^3$ кулонов.

---

[1] При этом полезен плавающий на нижнем слое жидкости корковый кружок, на который осторожно наливается наслаиваемая жидкость.

[2] О другой форме см. В. А. Кистяковский, Zeitsch. f. Elektrochem. 12, 713 (1906).

Для продолжительных опытов (свыше 5 часов) этот вольтаметр, так же как и описанный ниже титрационный вольтаметр, нельзя применять без особого испытания, потому что иначе может возникнуть опасность, что растворенное серебро вследствие диффузии, конвекции или электропроводимости достигнет катода и отложится на нем.

Иодный вольтаметр (Herroun). Форма аппарата та же, что и показанная на рис. 512. Нижний слой состоит из концентрированного, подкисленного соляной кислотой раствора иодистого калия, верхний слой — из разбавленной соляной кислоты. Оба электрода состоят из платинового листа или проволоки, еще лучше—из иридистой платины. После опыта дают всей жидкости стечь и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия. Получ.емые данные, поскольку не выделяется кислород, в широких пределах независимы от плотности тока. [1]

Ушборн и Бэйтс [2] для точных измерений применяли нейтральный раствор. Оба электрода вносят в находящийся в Н-образном сосуде концентрированный раствор иодистого калия и оба покрывают раствором иодистого калия. Электрохимический процесс в таком случае выразится следующим образом: $J_3' + 2\ominus \rightarrow 3J'$ у катода; у анода — в обратном направлении. Если применять чистые вещества, обе стороны дают абсолютно идентичные результаты; отношение к данным, полученным в серебряном весовом вольтаметре, оказалось равным 0,85017 в то время как $Ag : J = 107,88 : 126,92 = 0,84993$. Отсюда 1 миллимоль J соответствует 96,515 кулонам; по серебряному вольтаметру эта величина должна была бы быть равна 96,49.

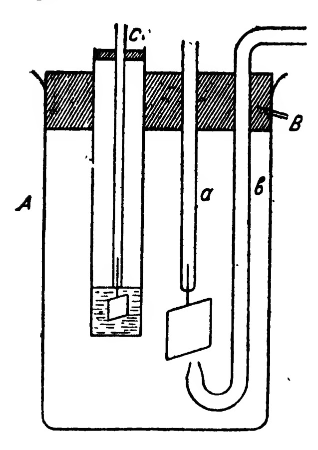


Рис. 513. Железный вольтаметр.

Железный вольтаметр. Стакан *A* (рис. 513) закрывают корковой пробкой *B*, в которой укреплены катод *a*, стеклянная трубка *b* и глиняный цилиндр. В цилиндре находится разбавленная серная кислота и электрод *c*, в сосуде *A* — раствор железных квасцов. Цилиндр погружен в *A* только самой нижней своей частью; уровень жидкости в цилиндре лежит на 3—5 см выше, чем в *A*. Катодом служит платиновая пластинка поверхностью примерно в 10—20 см^2; анод тоже состоит из платины. Через *b* пропускается CO_2, освобожденная от пыли (через фильтр из ваты). Раствор железных квасцов перед употреблением следует освободить от присутствующей в нем соли закиси железа, протитровав его перманганатом. Допустимая сила тока зависит от концентрации и величины электродов. При величине катода, равной примерно 10 см^2, сила тока (измеренная в миллиамперах) может быть численно в три раза больше концентрации железных квасцов (граммы в 100 см^3 раствора). При пла-

[1] Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 254 (1898); Kreider, Physik. Ztg. **6**, 587 (1905); Drucker, Tarle и Gomez, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 8 (1913).

[2] Washburn и Bates, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1141 (1912); см. Bates and Vinal, там же **36**, 916 (1914). До 16 mA/см^2 никаких затруднений не наблюдалось.

тинированном катоде она может быть еще больше. Прибор пригоден для слабых токов (ниже 0,1 ампера). Он может работать с точностью до $\pm$ 0,23 кулона. [1] Током образуется пропорциональное количеству электричества количество соли закиси железа, которая оттитровывается перманганатом. Одному эквиваленту иона закиси железа (55,8 г) соответствуют 96,5 · 10^3 кулонов.

Числа переноса по Гитторфу. [2] В прибор, имеющий форму трубки, наливают раствор электролита; через последний посылают измеренное при помощи вольтаметра количество электричества. После этого раствор разделяют на отдельные слои и определяют анализом изменение количества (не концентрации!) исследуемых ионов в анодном и катодном слоях. Если соответственные ионы претерпевают, в результате процессов у электродов, количественные изменения, то последние должны быть измерены для того, чтобы можно было их учесть при вычислениях. Это условие в большинстве случаев выполнить труднее, чем это можно было бы предположить.

Слои у электродов должны быть выбраны такой величины, чтобы поверхность раздела попадала в область еще не измененного раствора. Чтобы убедиться в том, что это условие выполнено, надо проанализировать один или, лучше, два «средних» слоя, примыкающих к электродным слоям. Состав этих средних слоев не должен претерпевать никаких изменений. Величину слоев у электродов можно выбирать тем меньшей, чем короче продолжительность опыта.

И в других отношениях сокращение продолжительности опыта представляет собой значительные преимущества. Вследствие неустранимых температурных колебаний внутри жидкости может произойти через образующиеся (конвекционные) токи перемешивание, которое, разумеется, искажает результаты определения чисел переноса. Перемешивание является одним из самых важных источников ошибок при измерениях чисел переноса. Опасность конвекционного перемешивания можно устранить, помещая аппарат в большой водяной термостат,[3] вставляя поперечные стенки из шелковой ткани с мельчайшими порами (Гитторф), увеличивая поперечное сечение электродного пространства (Ян) или, наконец, уменьшая продолжительность опыта. Нельзя упускать из виду, что сокращение продолжительности опыта требует применения более сильных токов, что, в свою очередь, может вызвать перемешивание в результате разогревания жидкости.

Так как передвижение ионов внутри электролита не зависит от процессов у электродов, и так как для определения чисел переноса достаточно знать изменение одного электродного слоя, то очень часто задачу можно значительно облегчить в техническом отношении. Можно,

---

[1] Karaoglanoff, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 488 (1905).

[2] Ср. Hittorf, Ostwalds Klassiker, т. **21** и **23**; Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 612 (1902). Литература и числовой материал — см. Luther в руководстве Winkelmann'a, т. IV, стр. 868 (1905); MacBain, Pr. Waschington Ac. **9** (1907); Noyes и Falk, Journ. Am. Chem. Soc. **33**, 1437 (911). Позднейшие данные собраны у Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5 изд., I доп. том (1927).

[3] Температурные колебания саморегулируемых термостатов могут в некоторых случаях вызвать перемешивание слоев. Относительно способов устранения колебаний см. стр. 97 и след. Обычному термостату надо предпочесть комнату с постоянной температурой.

например, вызвать на аноде растворение постороннего металла (во многих случаях для этой цели годится амальгамированный кадмий) и таким путем устранить выделение кислорода. Можно воспрепятствовать вредному образованию водорода на катоде (при кислотах, основаниях и при многих солях), беря в качестве катода пластину из перекиси свинца, перекиси марганца или окиси меди (из аккумулятора или из элемента Лекланше, соотв. из купронового элемента) или окружая катод концентрированным раствором медной соли.

При кислотах можно также с большим успехом применять [1] в качестве катода палладиевую пластинку, освобожденную от газа, а в качестве анода — такую же пластинку, насыщенную водородом; для хлоридов годится в качестве катода покрытое хлоридом серебро, в качестве анода — металлическое серебро, — однако, последнее только для малых плотностей тока. Цинк и кадмий в качестве материала для анодов мало пригодны вследствие побочных реакций.

Различные приборы для определения чисел переноса в основном отличаются друг от друга в отношении способов разделения отдельных слоев. Приборы с мембранами, которые дают возможность очень удобно разделять слои, не всегда можно применять (Гитторф, l. c.). В этом случае надо пытаться разделять отдельные слои, не смешивая их, давая им осторожно стекать, или предпринимать разделение, пользуясь соответственными приспособлениями: кранами, шлифами и проч. [2]

Прибор, изображенный на рис. 514, представляющий собой видоизменение аппарата Лёба и Нернста, оказался весьма пригодным в тех случаях, когда не происходит образования газа или осаждения и когда образующийся у электрода раствор имеет большую плотность, чем первоначальный.[3] Полезно нижние концы трубок снабдить расширением (см. выше). Вставив электроды, наполняют исследуемой жидкостью левое колено до уровня соединительной трубки, правое, примерно, до уровня *a* — *b*, каким-либо электролитом (раствор с бо̀льшим удельным весом), который дает удобный для опыта электродный процесс. Наконец, в правое колено осторожно вливают исследуемую жидкость (ср. стр. 569, прим. 1), до тех пор пока не заполнится соединительная трубка. Закончив пропускание тока, через кран выпускают во взвешенный стаканчик жидкость электродного пространства, претерпевшую изменение (примерно до уровня *c* — *d*), а затем отдельно — «средний слой». Если опыт проводится в термостате, то для отсасывания жидкости служит S-образная трубка, которая на рис. 514 показана пунктиром.

---

[1] Ср. Drucker и Krsnjavi, Z. f. phys. Chem. **62**, 731 (1908).

[2] Относительно удобных форм приборов ср. особенно Rieger, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 863; Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 388 (1900); Nordström, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 35 (1907); Washburn, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 513 (1909); Noyes и Sammet, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 49 (1903); Hopfgartner, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 127 (1901); Falk, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1555 (1910); Riesenfeld и Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 440 (1910).

[3] В других случаях может служить несколько видоизмененная модель. Ср. Drucker и Krsnjavi, Z. f. physik. Chem. **62**, 731 (1908); Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 8, 799 (1913). Критический обзор см. у Krsnjavi, Диссертация (Лейпциг, 1908).

Для тех случаев, когда у электродов образуются газы или осадки, может служить аппарат, показанный на рис. 515. После окончания опыта сначала открывают кран на среднем сифоне, затем оба других. Содержимое обеих средних U-образных трубок образует «средний» неизмененный слой.

Электродвижущая сила, которая требуется при опыте определения переноса, очень велика вследствие очень большого, в большинстве случаев, сопротивления столба жидкости. Так как тут не требуется абсолютного постоянства тока, то можно применять ток от осветительной сети (большей частью в 110 вольт), включая подходящее сопротивление; там, где осветительной сети нет, применяют одну из описанных на стр. 387 батарей.

Метод расчета опытов лучше всего показать на нескольких подробно разобранных примерах, при которых предполагается, что в результате анализа «среднего» слоя было найдено, что поверхность раздела лежит в области неизмененного раствора.

Рис. 514. Прибор Лёба и Нернста (видоизмененный) для определения чисел переноса.

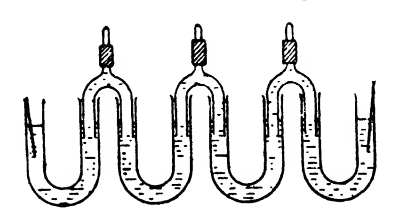


Рис. 515. Прибор с сифонами для определения чисел переноса.

1) Перенос иона серебра и нитрат-иона в $^1/_{20}$ норм. растворе нитрата серебра (определяется анализом анодного слоя). Применяемый прибор показан на рис. 514; в правой трубке внизу помещается концентрированный раствор нитрата меди с медным катодом. Анод состоит из серебряной проволоки, гальванически свеже посеребренной, как указано на стр. 569. Средняя сила тока равняется 10 mA. Продолжительность опыта — два часа. Для измерения количества электричества служит серебряный титрационный вольтаметр, описанный на стр. 569.

Перед опытом на 12,31 г раствора серебра пошло 26,56 см^3 точно $^1/_{50}$ норм. раствора роданистого калия; 1 г воды, следовательно, содержит 0,00739 г серебра.

Жидкость анодного пространства, выпущенная из прибора после опыта, весила 23,38 г; на нее пошло 69,47 см^3 раствора роданистого калия, которые соответствуют 0,2361 г нитрата серебра. Раствор состоял, следовательно, из 23,14 г воды, в которых перед опытом содержалось 0,1710 г нитрата серебра. Увеличение равно, таким образом, 0,0651 г нитрата серебра или 0,000383 эквивалента серебра (или NO_3). Для титрования содержимого вольтаметра потребовалось 36,16 см^3 раствора роданида (соответствуют 0,000723 эквивалента серебра). Это количество пропор-

ционально потребленному количеству электричества. Такое же количество серебра растворилось у анода. Так как, однако, измеренный привес равняется только 0,000383 эквивалента, то значит ушло или переместилось (0,000723—0,000383 =) 0,000340 эквивалента серебра. Отсюда число переноса серебра равно $\frac{0,000340}{0,000723} = 0,470$, а число переноса нитрат иона равно $\frac{0,000383}{0,000723} = 0,530$. Если, согласно тому, что сказано на стр. 14, учесть влияние ошибки при титровании, равной $\pm$ 0,05 см³ на конечный результат, то в результате ошибка оказывается равной 0,6%. В выше показанном примере ошибка происходит главным образом от неточного определения состава первоначального раствора. Неточность получаемых результатов еще повышается под влиянием некоторых постоянных ошибок,—например, вследствие образования перекиси серебра и пр.

Расчет можно вести более простым, однако менее точным путем: 23,38 г жидкости анодного пространства потребили перед опытом (23,38 × × 26,56) : 12,31 = 50,45 см³ раствора роданида. Фактический привес соответствует (69,47—50,45) = 19,02 см³ раствора роданида. Количеству, получившемуся в результате процесса у анода, соответствуют 36,16 см³ раствора роданида, следовательно количеству ушедшего серебра отвечают (36,16—19,02) = 17,14 см³ раствора роданида. Отсюда число переноса серебра в $^1/_{20}$ норм. растворе нитрата серебра равно $\frac{17,14}{36,16} = 0,474$; число переноса нитрат-иона 1—0,474 = 0,526.

2) Числа переноса ионов хлора и калия в приблизительно $^1/_2$ норм. растворе хлорида калия (получено анализом слоя у анода). Прибор показан на рис. 514. Анод состоит из амальгамированного кадмия; катод, как и в вышеописанном случае, — из меди в растворе сульфата или нитрата меди.

В вольтаметре осадилось 0,4176 г = 0,003870 эквивалента серебра. Жидкость анодного пространства весила 25,211 г и содержала 0,5240 г = = 0,01476 эквивалента хлора, что было определено анализом. Кроме того, в растворе содержалось количество кадмия, растворенного при прохождении тока, равное 0,003870 эквив. = 0,2167 г кадмия, (0,01476 — 0,003870) = 0,01089 эквив. = 0,4258 г калия. Вес воды в жидкости анодного слоя равнялся, согласно тому, что было сказано выше, 24,044 г; в этом количестве перед опытом содержалось по 0,01281 эквив. хлора и калия. Следовательно, прибавилось (0,01476— 0,01281) = 0,00195 эквив. хлора. Так как общее прошедшее количество электричества соответствует 0,003870 эквив., то число переноса хлора в хлористом калии равно $= \frac{195}{387} = 0,504$, а число переноса калия = = 1—0,504 = 0,496.

3) Числа переноса иона меди и сульфат-иона приблизительно $^1/_2$ норм. раствора сульфата меди по анализу жидкости анодного пространства. Прибор, показанный на рис. 514, имеет платиновый катод и платиновый анод, гальванически покрытый медью. Вес осадка меди известен. Анализ анодного слоя не следует ограничивать одной медью, находящейся в растворе, потому что в нейтральных растворах сульфата меди у анода (так же как и у катода) легко образуется закись меди (с образованием свободной кислоты).

После электролиза жидкость анодного пространства состояла из 50,11 г воды, 0,02369 эквивал. $^1/_2$ SO_4'' и 0,02857 эквив. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$.[1] На электроде меди было всего (металлической и в форме закиси) 2,0565 г = = 0,06467 эквив. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$. Перед электролизом в 50,11 г воды было 0,02547 эквив. $^1/_2$ SO_4'' и $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$. У электрода было 2,2063 г = = 0,06938 эквив. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$. Отошло (0,6933 + 0,02547) — (0,06467 + + 0,02857) = 0,00161 эквив. $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$; пришло (0,02869 — 0,02547) = = 0,00322 эквив. $^1/_2 SO_4''$. Общее количество прошедшего электричества соответствует 0,00161 + 0,00322 = 0,00483 эквив. Число переноса будет $\frac{161}{483}$ = 0,333; число переноса сульфат-иона $\frac{322}{483}$ = 0,667.

Совершенно таким же образом производятся вычисления для жидкости катодного пространства.

Знаменатель приведенных дробей может быть, разумеется, определен также при помощи вольтаметра. Достаточно в таком случае определить или количество ушедшей меди или количество пришедших сульфат-ионов. Последнее технически проще, потому что тут можно ограничиться анализом жидкости, предполагая при этом, что у электродов не осаждается твердый (основной) сульфат.

Точность измерения числа переноса. При работе по способу Гитторфа достоверность результатов, при правильном ведении опыта и безукоризненном поведении электродов, зависит от точности аналитического метода и величины эффекта, которые, со своей стороны, подбираются применительно к каждому отдельному случаю. Если исследуют, например, KCl, то на катоде и аноде получают приблизительно одинаковые эффекты; если же электролизируют HCl с кадмиевым анодом и дают водороду выделяться на катоде, то уменьшение кислотности на катоде будет относиться к уменьшению ее на аноде, как 0,17 : 0,83 $\cong$ 1 : 5, т. е. эффект на аноде может быть определен с большей точностью. Увеличение абсолютного эффекта может быть достигнуто увеличением продолжительности опыта, но при этом увеличивается опасность выравнивания изменений вследствие диффузии. Если же повышают плотность тока, то повышается тепловой эффект и, вместе с тем, конвекция, являющаяся при измерении числа переноса основным источником ошибок. Удлинение прибора уменьшает опасность диффузии, но требует повышения напряжения, а это последнее вызывает увеличение теплового эффекта; увеличение сечения уменьшает нагревание, но увеличивает опасность конвекции.

Отсюда вытекают следующие общие правила.

Аналитическая точность и эффект должны быть возможно большими.

Сечение проводящей части должно быть, по возможности, везде одинаковым; при необходимости сужения в одном месте это последнее необходимо располагать как можно выше. Длина пути тока (в см) при точных измерениях должна быть примерно в 30 раз больше сечения (в см^2).

Продолжительность опыта должна составлять не менее одного и не больше пяти часов.

Увеличение эффекта — в особенности, при разбавленных растворах — должно итти не за счет увеличения силы тока, а за счет увеличения про-

[1] Т. е. 0,00012 эквив. Н.

должительности опыта или за счет уменьшения электродного пространства.

Плотность тока на электродах не должна достигать величины, при которой, кроме требуемой реакции, возникает еще какая-либо другая; это особенно важно при разбавленных растворах.

Электроды, вокруг которых повышается концентрация, должны располагаться в самом низу; если же на одном из электродов концентрация понижается, то его располагают вверху.

При больших эффектах необходимо анализировать не меньше трех (желательно даже — пять) промежуточных слоев. В среднем слое не должно быть никаких изменений; если в остальных обнаруживаются изменения, то их нужно прибавить к электродному эффекту той же стороны.

Для примера рассмотрим случай исследования 0,02 н. KCl с цинковым анодом и катодом из хлористого серебра, при чем от числа переноса требуется точность в 1%.

В данном случае оба электрода должны быть расположены внизу (см., например, прибор, изображенный на рис. 514; в нижней части прибора должен быть приделан кран). Пусть точность анализа будет 0,1%, т. е., если содержащиеся в 20 см^3 $20 \cdot 0{,}02 \cdot 10^{-3} = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ эквивалента определяются с точностью до $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ эквивалента, то необходим эффект в $0{,}04 \cdot 10^{-3}$ эквивалента. Для этого необходимо пропустить $0{,}08 \cdot 10^{-3} \times 96{,}5 \cdot 10^{-3} = 7{,}7$ кулонов, так как число переноса равно 0,5. [1] При продолжительности опыта в 1 час необходимо было бы подобрать силу тока $\frac{7{,}7}{3{,}6 \cdot 10^3} \approx 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ ампер. Если длина столба жидкости в трубке равна 60 см, а постоянное сечение ее 2 см^2, то сопротивление ее, при комнатной температуре, [2] составляет $\frac{60}{2} \cdot \frac{1}{2{,}4 \cdot 10^{-3}} = 1{,}2 \cdot 10^4$ ом. Поэтому необходимо приложить напряжение $1{,}2 \cdot 10^4 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-3} = 25$ вольт. При этом будет выделяться $25 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-3} \times 0{,}42 = 0{,}022$ калорий в секунду. Так как теплоемкость жидкости $= 2 \cdot 60 = 120$ калорий на градус, то в каждую секунду температура жидкости повышается на 0,0002°, или, за все время опыта, — на 0,7°. В действительности это количество теплоты быстро отдается во внешнюю среду, [3] но появляется радиальное падение температуры, вызывающее конвекционные колебания. На основании такого рода соображений и подбираются наилучшие условия опыта. Чем лучше удается устранить опасность смешивания, тем выше можно выбирать эффект.

Определение направления передвижения ионов. Во многих случаях очень важно знать, является ли определяемое вещество катионом (или составной частью катиона) или же анионом (или составной частью аниона). В таких случаях часто достаточно бывает одного опыта качественного определения переноса.

[1] У сильных кислот числа переноса равны, приблизительно, 0,17 и 0,83; поэтому катодный эффект может быть соответственно меньше, чем здесь, а анодный, наоборот, — больше.

[2] См. табл. на стр. 509, гл. XVI.

[3] Нагревание жидкости в большинстве случаев не сказывается заметно на числе переноса (см. стр. 577).

Определение направления передвижения ионов принципиально ничем не отличается [1] от количественного определения чисел переноса, только с той разницей, что здесь нет никакой надобности заботиться о «среднем» слое. Прибор (сходный с тем, который показан на рис. 515) может, таким образом, состоять только из двух U-образных трубок или стаканов, соединенных между собой при помощи сифонной трубки. По окончании опыта анализом [2] определяется увеличение или уменьшение количества изучаемого вещества в обоих сосудах.

Здесь также следует по возможности избегать употребления мембран и диафрагм. [3]

Зависимость чисел переноса от температуры и концентрации. Так как измерение при несколько более высоких температурах сопряжено с большими неточностями, то зависимость чисел переноса от температуры до сих пор еще не удалось установить точно. Эта зависимость во всяком случае не очень велика и может быть вычислена в больших разведениях приближенно из температурных коэффициентов подвижности обоих ионов. Так, например, мы имеем при 18° величину для катиона у KCl:

$$n_{18} = \frac{64{,}4}{64{,}4 + 65{,}5} = 0{,}497,$$

и при 25°

$$n_{25} = \frac{74{,}6}{74{,}6 + 75{,}5} = 0{,}497;$$

у соляной кислоты, однако, наблюдается бо́льшая зависимость:

$$n_{18} = \frac{313}{313 + 65{,}5} = 0{,}828;$$

$$n_{25} = \frac{346}{346 + 75{,}5} = 0{,}822.$$

Большая часть значений температурной зависимости лежит между этими двумя крайними величинами, — т. е. между 0 и $^1/_2$% на градус. [4]

Изменение концентрации имеет в некоторых случаях малое, а в других очень большое влияние. Так, например, KCl в большом разведении показывает для катиона 0,496, в нормальном растворе — приблизительно 0,490 до 0,480, в то время как LiCl в большом разведении показывает 0,331, в 0,2 нормальном растворе, однако, только 0,302. Установлены и еще более высокие значения этой зависимости (например, для CdJ_2).

Причина этого кроется в образовании комплексных ионов (или промежуточных ионов, как $BaCl^{\cdot}$) или гидратов, так как при этом частицы воды также переносятся током. «Современная» теория электролитов заменяет допущение существования комплексных ионов, — каждый из

---

[1] О простом методе, относящемся к окрашенным ионам, см. Nernst, Zeitschr. f. Elektochem. **3**, 309 (1907); Dittrich, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 481 (1899).

[2] Ср. Kremann, Zeitsch. f. anorg. Chem. **33**, 99 (1903).

[3] Ср. Noyes и Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 5 (1901); Calvert, там же **38**, 535 (1901); Steele, там же **40**, 689; Abegg и Gaus, там же **40**, 737 (1902); Denison, там же **44**, 575 (1903); Hittorf, там же **38**, 612 (1902); **43**, 239 (1903).

[4] Здесь всегда имеется в виду ион с бо́льшей подвижностью, например $H^{\cdot}$ в HCl, OH' в KOH и т. д.

которых в разбавленных растворах имеет постоянную подвижность, — допущением подвижности, меняющейся с концентрацией вследствие взаимного действия зарядов.

Увлечение воды током может быть определено по Нернсту [1] путем прибавления в известной концентрации индиферентного вещества, которое не переносится по направлению падения потенциала. У электрода, к которому благодаря гидратированным ионам приносится избыток воды, должно обнаружиться уменьшение концентрации прибавленного вещества. Таким образом получают разность гидратации положительных и отрицательных ионов.

Число переноса, найденное с учетом этого эффекта, называется «истинным», в отличие от «Гитторфова» числа переноса.

Определение чисел переноса электрометрическим путем. Согласно Гельмгольцу [2] между числом переноса и электродвижущей силой обратимого элемента «с переносом» и «без переноса» имеется определенная зависимость (ср. стр. 561 и след.).

Пример. Цепь с переносом

$$\text{I.}\quad \overset{+}{\mathrm{Pt}} \mid \mathrm{H_2},\ \underset{c\,=\,0{,}1}{\mathrm{HCl}} \mid \underset{c\,=\,0{,}01}{\mathrm{HCl}},\ \mathrm{H_2} \mid \overset{-}{\mathrm{Pt}}$$

или

$$\text{II.}\quad \overset{-}{\mathrm{Hg}} \mid \underset{\text{тверд.}}{\mathrm{HgCl}},\ \underset{c\,=\,0{,}1}{\mathrm{HCl}} \mid \underset{c\,=\,0{,}01}{\mathrm{HCl}},\ \underset{\text{тверд.}}{\mathrm{HgCl}} \mid \overset{+}{\mathrm{Hg}}$$

Цепь без переноса (двойная)

$$\text{III.}\quad \overset{+}{\mathrm{Pt}} \mid \mathrm{H_2},\ \underset{c\,=\,0{,}1}{\mathrm{HCl}}\ \underset{\text{тверд.}}{\mathrm{HgCl}} \mid \mathrm{Hg}\ \underset{\text{тверд.}}{\mathrm{HgCl}},\ \underset{c\,=\,0{,}01}{\mathrm{HCl}},\ \mathrm{H_2} \mid \overset{-}{\mathrm{Pt}}$$

Напряжения этих трех цепей дают (не учитывая направления тока):

$$\frac{\pi_1}{\pi_3} = n_{\mathrm{Cl}} \qquad \frac{\pi_2}{\pi_3} = n_{\mathrm{H}} \qquad \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{n_{\mathrm{Cl}}}{n_{\mathrm{H}}}\,.$$

Из этих напряжений, попарно, получают таким образом оба числа переноса, так как $u_{\mathrm{H}} + v_{\mathrm{Cl}} = 1$.

При пользовании этим способом напряжения должны быть точно известны. В вышеприведенном случае π_1 меньше 0,02 вольта; поэтому для того, чтобы определить число переноса n_{Cl} с точностью до 1%, необходимо определить π_1 с точностью до 0,0002 вольта.

Этот расчет только тогда строго правилен, когда числа переноса не изменяются с концентрацией. Это условие не соблюдается с достаточной точностью даже в разбавленных растворах, хотя изменение в этом случае не очень велико. [3]

---

[1] W. Nernst, Nachr. Akad. Göttingen, **1900**, I. Дальнейшая литература у Riesenfeld и Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 672 (1909); Baborovsky, Rec. Trav. chim. **42**, 279, 533 (1923); Chem. Listy **21**, 227 (1927).

[2] Helmholtz, Ges. Abh. **1**, 840. См. также руководства по электрохимии.

[3] О приближенных способах — см. C. Drucker и G. Riethof, Z. physikal. Ch. **111**, 20 (1924). Соотношение Helmholtz'а в общем виде действительно только для всего электролита в целом; применение его к отдельным ионам требует, как при способе Hittorf'а, так и при описываемом дальше, определенного допущения относительно схемы диссоциации.

«Непосредственное» определение чисел переноса. Если раствор граничит не непосредственно с электродами, а с другим раствором, ионы которого движутся медленнее, то при прохождении тока образуется граница, которая смещается в направлении тока и может быть обнаружена в направлении, перпендикулярном к направлению тока по различному светопреломлению растворов. Из теории переноса тока вытекает в этом случае, что скорость перемещения ее представляет собой меру подвижности ионов, а точные измерения показали, что результаты могут быть точно воспроизведены и совпадают с теми, которые получаются по методу Гитторфа. Этот метод «движущейся границы» (moving boundary) дает возможность, установив правильно сконструированный прибор, работать быстро и сравнительно удобно; однако, пока он имеет еще сравнительно малое применение. Поэтому здесь будут даны только указания на важнейшую литературу. [1]

По этому методу получаются «абсолютные» подвижности U и V аниона и катиона, т. е. скорости в см/сек, с которыми 1 эквивалент передвигался бы при падении потенциала в 1 вольт/см. Между этими подвижностями и обычными существует следующее отношение:

$$u = U\,96{,}5 \cdot 10^3.$$

Перенос в твердых электролитах, в расплавленных солях и в неводных растворах. Прессованием придают веществу форму цилиндров и накладывают их друг на друга полированными основанйями. Электродов в большинстве случаев не накладывают на них непосредственно, но поступают примерно так же, как в опытах с $AgNO_3$ по определению переноса, описанных на стр. 573, в которых раствор медной соли присоединяют с медным электродом. Здесь между электродом и исследуемым веществом помещают какое-нибудь подходящее вещество, для которого можно точно определить процесс, происходящий у электродов. Поэтому в качестве анода выбирают металл, который дает с анионами устойчивое соединение, проводящее чисто электролитически; катод состоит из цилиндра, спрессованного из иодистого серебра с платиновым электродом.

После опыта отдельные цилиндры можно легко отделить друг от друга и проанализировать. Вычисление производится так же, как и для водных растворов. [2]

В принципе, следовательно, работа с расплавленными солями и с неводными растворами ничем не отличается от работы с водными растворами. Практически надо обращать внимание на то, как относятся исследуемые объекты к веществу, из которого сделаны сосуды. Выбор электродного процесса подчас представляет значительные затруднения.

---

[1] Старые исследования Lodge, Orme Masson, Weber и друг. цитированы у Steele, Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 689 (1902); см. затем Kohlrausch, Ann. d. Physik (3), **62**, 209 (1897); Denison и Steele, там же **57**, 110 (1907); G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 862 (1910); Mc Innes и Smith, там же **45**, 2246 (1923); **46**, 1398 (1924); Mc Innes и Brighton, там же **47**, 994 (1925); Mc Innes и Smith, там же **47**, 1009 (1925); Mc Innes, Cowperthwaite и Blanchard, там же **48**, 1909 (1926; Mc Innes, Cowperthwaite и Huang, там же **49**, 1710 (1927); Smith, там же **50**, 1904 (1928); Cady и Longsworth, там же **51**, 1656 (1929); Mc Innes, Cowperthwaite и Shedlovsky, там же **51**, 267 (1929).

[2] Tubandt, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **115**, 105 (1920); T. F. Phipps и R. T. Leslie, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2412 (1928).

Электрохимические эквиваленты. Ток силой в 1 ампер (1 кулон в сек.) осаждает и растворяет следующие весовые количества (в граммах, а гремучий газ — в $см^3$) при нормальных условиях:

	в 1 секунду	в 1 минуту	в 1 час
Ag	$1{,}11800 \cdot 10^{-3}$	$67.080 \cdot 10^{-3}$	4,0248
Cu	$0{,}3293 \cdot 10^{-3}$	$19{,}758 \cdot 10^{-3}$	1,1855
Hg	$1{,}0396 \cdot 10^{-3}$	$62{,}378 \cdot 10^{-3}$	3,7426
Pb	$1{,}0737 \cdot 10^{-3}$	$64{,}422 \cdot 10^{-3}$	3,8653
Гремучий газ .	$0{,}1740_3$	10,442	626,5

Числа переноса катионов важнейших электролитов в больших разведениях при комнатной температуре следующие:

HCl	0,828	HNO_3 . . .	0,835
KCl	0,496	H_2SO_4 . . .	0,824
NaCl . . .	0,396	KOH . . .	0,270
$AgNO_3$ . .	0,465	NaOH . . .	0,296

Глава 19

Электрические измерения температур

Очень высокие и очень низкие температуры, а также малые температурные разности (например, при калориметрических определениях, при измерении понижения точек замерзания и т. д.) удобнее всего измерять электрическим путем — или при помощи термометров сопротивления или же при помощи термоэлементов. [1]

В тех случаях, когда ртутный термометр по своим размерам и форме оказывается неудобным, как например при измерениях температуры тел малых размеров или при определениях средней температуры газа или жидкости, применяются методы электрического измерения температур.

Термометр сопротивления. Принцип действия термометров сопротивления основан на том, что электрическое сопротивление чистого металла при повышении его температуры увеличивается: у платины на 0,4%, у никкеля и железа — на 0,6% на каждый градус.

Устройство термометров сопротивления в зависимости от специальных условий опыта может быть весьма различно. Так как практически измерение сопротивления сводится к сравнению измеряемого сопротивления с каким-либо другим известным сопротивлением, то зависящее от температуры сопротивление измеряется одновременно с каким-нибудь другим сопротивлением, температура которого во время измерения остается постоянной. Эта последняя задача облегчается тем, что постоянные сопротивления сравнения изготовляют из материала с возможно

---

[1] F. Henning, Temperaturmessung. Брауншвейг (1915); Т. Кейнат. Электрич. приборы для измерения температуры (русск. перев. Лен. Отд. ГХТИ, 1931, стр. 301): в этой книге рассматриваются главным образом технические методы; далее см.: W. Jaeger, Elektr. Messtechnik, 2 изд. Лейпциг (1922); Burges и Le Chatelier, Measurement of High Temperatures; Holborn, Scheel и Henning, Wärmetabellen, Брауншвейг, (1919).

малым температурным коэффициентом. У манганина и константана (ср. стр. 386) температурный коэффициент близок к нулю.

Соединения между отдельными ветвями цепи и проводники, включенные к самому термометру сопротивления, должны по сравнению с этим последним проводить возможно лучше. Однако, хорошо проводящие металлы, как например, медь и серебро, имеют большой температурный коэффициент, так что нередко выгоднее делать соединения не из них, а из сплавов хуже проводящих, но очень мало меняющих сопротивление с температурой.

Все места соединения различных металлов должны, во избежание возникновения термосил, приводиться к постоянной температуре при помощи (масляных) бань; иногда их включают таким образом, чтобы термосилы компенсировали друг друга. Исходя из этого, проводники, подведенные к термометру сопротивления, с обеих сторон делают из одинакового материала. Чтобы компенсировать изменения сопротивления

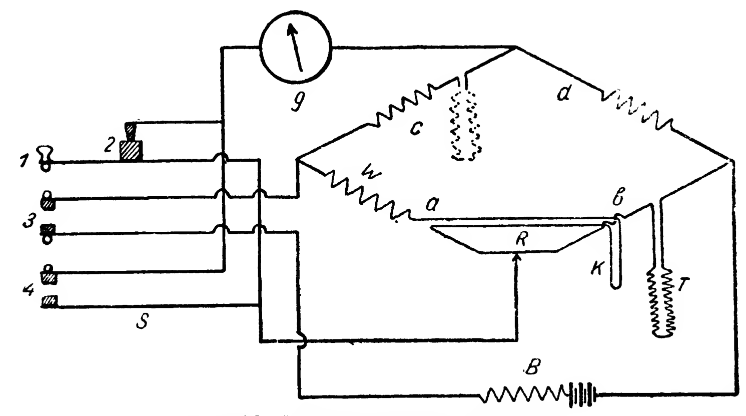


Рис. 516. Термоэлектрический ключ.

в подводящих проволоках, которые отчасти также зависят от разностей температуры, непосредственно около подводящих проволок вводят проволочную петлю (так называемый «компенсатор») из того же материала и тех же размеров, что и проводники, включенные в ветвь с сопротивлением сравнения.

Сравнение сопротивлений можно производить или электрометрическим компенсационным способом, который описан на стр. 491, или пользуясь схемой мостика Уитстона. Для того, чтобы по возможности обезвредить термоэлектрические силы в ветви с гальванометром, этот последний оставляют до самого начала измерения замкнутым на себя, во время измерения же отсчитывают отклонения от положения покоя гальванометра, замкнутого на себя. Для того, чтобы удобно было производить требуемые переключения, служит так называемый т е р м о-э л е к т р и ч е с к и й к л ю ч (Callendar), состоящий из четырех пружинящих пластинок (рис. 516, S), которые снабжены изолирующими кнопками (на рисунке обозначены кружками) и металлическими контактами (на рисунке — заштрихованные прямоугольники). Метод применения ключа ясен из рисунка. Здесь a, b, c, d — четыре ветви уитстоновской

схемы, T — термометр сопротивления, W — постоянное сопротивление сравнения; в ту же ветвь включен компенсатор K. Первичный источник тока с регулировочным сопротивлением обозначен B; R — скользящий контакт, G — гальванометр и S — термоэлектрический ключ. При надавливании на *1* цепь гальванометра сначала выключается у *2*, после этого через *3* замыкается главный ток и, наконец, у *4* цепь гальванометра включается снова.

Чувствительность по отношению к температуре может быть удвоена, если две противолежащие ветви подвергнуть одновременно температурному изменению, как показано на рис. 516 пунктиром.

Чувствительность приборов можно увеличить также, увеличивая их внутреннее сопротивление. Но тогда они становятся неудобными в работе. Единственное преимущество, приобретаемое при увеличении сопротивления, заключается в уменьшении влияния соединительных проводов и в возможности пользоваться более грубыми измерительными приборами. Для примера можно указать, что термометр с сопротивлением в 50 ом при пользовании особо-чувствительным стрелочным гальванометром (на ленточном подвесе) при силе тока в 0,002 ампера дает показания с точностью до 0,01 градуса. [1]

Если нужно измерить очень малую температурную разность, то пользуются двумя идентичными термометрами сопротивления в двух соседних ветвях. В том случае, если гальванометр допускает различные схемы соединения, то его сопротивление делают по возможности равным сопротивлению каждой из четырех ветвей. Если разность температур составляет меньше чем 0,001°, то годятся только высокочувствительные гальванометры. Пользуясь лучшими приборами со стрелкой и ленточным подвесом (Сименс и Гальске, Гартманн и Браун), можно обнаружить разность температур примерно до 0,01°.

При очень малых температурных изменениях можно отсчитывать отброс гальванометра вместо того, чтобы изменять сопротивление; [2] для того, чтобы при этом можно было в любой момент проверить или определить коэффициент гальванометра, в ветвь термометра присоединяют малое сопротивление, которое отвечает наибольшему из измеряемых температурных изменений. Наблюдаемые температуры в таком случае определяются отношением отклонений гальванометра, за единицу которых принимается отклонение, получающееся от присоединенного сопротивления. Температура, отвечающая этому последнему, должна быть измерена особо.

Точность, достижимая при работе по схеме Уитстона, зависит, по соображениям, изложенным в гл. XIV, стр. 415, от абсолютной величины сопротивления термометра и гальванометра, а также от отношения сопротивлений плеч. Если сохранить обозначения a, b, c, d рис. 516

---

[1] На это указывает формула, приведенная в гл. XIV, стр. 415. Пусть все четыре плеча мостика будут равны 50 ом, э. д. с. источника тока — 2 вольта. Гальванометр сопротивлением в 500 ом пусть дает возможность производить отсчет до $2 \cdot 10^{-5}$ вольт или $4 \cdot 10^{-8}$ ампер. Если сопротивление термометра изменится до $50 + \alpha$ ом, то точности отсчета будет соответствовать $\alpha = 0{,}002$ ома или, при 0,4% на 1°, —около 0,01°.

[2] См., например, Drucker, Jiméno и Kangro, Z. physik. Chem. **90**, 513 (1915); H. Hausrath, Диссертация, Гёттинген (1901).

и сделать[1] a большим по сравнению с b, d — малым по сравнению с b, — то при прочих равных условиях максимально-достижимое отклонение стрелочного гальванометра, вызванное абсолютным изменением сопротивления S и зависящее от сопротивления b (термометра), будет обратно пропорционально $\sqrt{b}$; отклонение же гальванометра с вращающейся катушкой, имеющего сопротивление g, обратно пропорционально $\sqrt{g+b}$.

Самая схема становится более удобной, если вместо того, чтобы изменять отношения двух сопротивлений, компенсировать соответствующим образом только одно из них. Это легко достигается включением в плечо термометра добавочного сопротивления R, которое регулируют таким образом, чтобы при определенной исходной температуре — например при 0° — гальванометр не давал отклонения. Этим прежде всего определяется абсолютное сопротивление термометра. Если оно изменяется вследствие изменения внешней температуры, то, соответственно, увеличивается или уменьшается R. Выгодно, при этом, избегать ползунковых реостатов и пользоваться компенсацией помощью шунта. Это может быть осуществлено различными способами, например, изображенным на рис. 517,[2] при помощи магазинов R и N. Если $Th = 40$ ом — сопротивление термометра, а сопротивление всего плеча должно быть постоянно равно 50 омам, то имеет место равенство $50 = R + Th \cdot \left(\frac{N}{Th+N}\right)$. Если сделать R равным 10, то, прежде всего $N = \infty$; при повышении температуры на 1°, т. е. при увеличении сопротивления Th до 40,16 ома, необходимо сделать N равным 1 004 омам. Это легко осуществляется, с точностью до 0,1%, даже при прерывном увеличении сопротивления магазина; в этом случае удается измерить изменения температуры с точностью до 0,001°. Если совершенно исключить R, то можно компенсировать только в одном направлении, в сторону уменьшения температуры. Чем ближе R лежит к $50 - Th$, тем с меньшей точностью можно устанавливать N. Поэтому при больших интервалах соответветствующим образом меняют R.

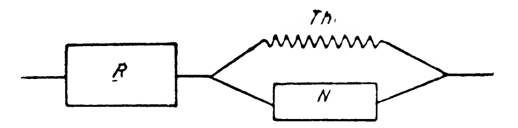


Рис. 517. Схема компенсации помощью шунта.

Преимущество этой схемы заключается в том, что прецизионные магазины требуются только для R и N и что погрешность N мало влияет на точность результатов, а остальные сопротивления могут быть менее точными. Этим облегчается также выполнение условия о величине сопротивлений других ветвей, при которых достигается максимальная чувствительность.

Повышения чувствительности можно достичь увеличением рабочего напряжения E. Допустимая вообще нагрузка определяется не только одним условием, чтобы она не портила проволоку: нагрузка значительно понижается еще и потому, что требуется, чтобы

---

[1] См. P. Geels и A. Michels, Versl. Ak. Amsterdam **36**, 1332 (1927) W. Jaeger, Elektr. Messtechnik.
[2] Drucker. Z. physikal. Ch. **130**, 673 (1927).

термометр по возможности был нагрет не выше, чем измеряемый объект. Вследствие этого приходится считаться с теплопроводностью термометра и теплоемкостью окружающей среды (баня). Таким образом лучше всего выбирать сопротивление термометра и рабочее сопротивление настолько малыми, насколько это допускает чувствительность гальванометра (при требовании определенной точности результатов). Низшая граница зависит от вторичных явлений (переходные сопротивления; термосилы). В жидкостях нагревание, вызванное током, быстро отводится конвекцией, в газах же оно может заметно сказываться. [1]

Сопротивление может измеряться также на переменном токе (помощью телефона). Термосилами можно в этом случае пренебречь, но может вредно сказаться емкость и самоиндукция термометра.

Рис. 518. Защищенный термометр сопротивления.

Формы термометров сопротивления. Самый термометр сопротивления состоит большей частью из железной, никкелевой или платиновой проволоки; особенно пригодной оказалась платина; для работы при высоких температурах (примерно до 1 300°) собственно применима только платина. Проволока должна быть очень чистой; перед употреблением ее следует прокалить (электрическим током). Сопротивление, по практическим соображениям, надо выбирать большим, следовательно надо употреблять тонкие длинные проволоки и ленты. Для измерений при температурах ниже 500° проволоку наматывают на стеклянную или слюдяную раму или на слюдяной крест. Если термометр предназначается к употреблению в проводящих жидкостях, проволока должна быть изолированной. Для этой цели лучше всего применять настоящий японский лак; значительно менее устойчива и скорее изнашивается изоляция, получаемая при покрывании проволоки каучуком, цапоновым лаком, шеллаком и пр.

Во время работы при высоких температурах платиновая проволока должна быть тщательно защищена от действия газов пламени, а также от соприкосновения с веществами, содержащими кремний. Платиновый термометр сопротивления фирмы Гереус (Ганау), вплавленный в кварцевое стекло, может служить в довольно широких температурных пределах.[2]

Очень пригодным оказался аналогичный прибор Бекмана [3] (рис. 518), в котором платиновая проволока вплавлена в стекло.

Вслед за платиной наиболее подходящим материалом — особенно для температур ниже точки превращения последней (360°) — является чистый никкель, потому что он имеет наибольший температурный коэффициент (примерно 0,6% на градус). Для применения никкеля в приборе, изображенном на рис. 518 (намотанным на стекло), никкель сле-

[1] О теоретическом обосновании этого эффекта см. A. Michel и P. Geels, Versl. Akad. Amsterdam **36**, 1342 (1927).

[2] Ср. Zeitschr. f. Instrum. **27**, 116 (1907); Wigand, Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 285 (1908).

[3] Beckmann и Waentig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 29 (1910); далее Drucker, Jiméno и Kangro, l. c.

дует снаружи укреплять на платиновой проволоке, вплавленной через стенку; иначе впай ненадежен. [1] Готовую обмотку покрывают японским лаком. Для очень низких температур употребляли раньше свинцовые проволоки, [2] однако, свинец труднее изготовить равномерным по составу. Ниже — 180° свинец лучше платины; ход кривой получается более плавным. [3] Из хороших проволок из чистых платины или никкеля можно изготовить очень надежные приборы; данные их в течение больших промежутков времени меняются очень незначительно.

Нечистый металл несколько менее надежен. Термометры сопротивления из плотно намотанной на стекло или кварц проволоки (рис. 518) рекомендуется проверять почаще или искусственно «старить» их, как ртутные термометры.

Голые провода должны быть, конечно, защищены от химической коррозии предохранительным слоем. (Вполне достаточна окраска настоящим японским лаком или бакелитом, правда для не слишком высоких температур). Необходимость в особенно неприятной поправке на выступающий столбик, как при ртутных термометрах (см. стр. 82), здесь отпадает, но прибор должен быть погружен в ванну настолько, чтобы спаи соединительных проводов имели одинаковую температуру. Не должно быть слишком быстрых скачков температуры, а сила измерительного тока не превышать необходимой.

Калибровка термометров сопротивления. Термометры сопротивления перед употреблением должны быть проградуированы по некоторым температурным точкам, в пределах которых лежат измеряемые температуры. Для градуирования служат точно определенные другим путем точки кипения и плавления (см. ниже), или сравнение производится проверенными термометрами. Калибровка нужна особенно потому, что зависимость сопротивления w от температуры не является строго линейной; повидимому здесь имеет место зависимость

$$w = a + bt + ct^2$$

или

$$t = \alpha + \beta w + \gamma w^2.$$

Для очень низких температур эти формулы не годятся, и градуирование теряет в точности вследствие имеющегося в этом случае сильного уменьшения сопротивления (Камерлинг-Онес).

Для графической интерполяции целесообразно поступать следующим образом: не строить график зависимости w от t, а наносить лишь о т к л о н е н и е о т л и н е й н о й з а в и с и м о с т и; для этой цели выбирают подходящий коэфициент β, лучше всего так, чтобы для наивысшего ожидаемого температурного предела отклонение равня-

---

[1] У Г е р е у с а можно получать проволоку из чистого никкеля, плавленную в вакууме, содержащую лишь ок. 0,5% марганца; этот материал обладает коэфициентом всего в 0,35% на градус.

[2] N e r n s t, Ann. d. Phys. (4), **36**, 395 (1911); H e n n i n g, Zeitschr. f. Instrum. **34**, 116 (1914). Ср. кроме того H o l b o r n, S c h e e l и H e n n i n g, «Wärmetabellen» (см. выше); о других металлах см. также H e n n i n g, Temperaturmessung (см. выше).

[3] Сводка новейших данных у A. E u c k e n, Handb. d. experim. Physik VIII, 1, 64. Относительно очень короткого и тонкого (2 μ) инструмента из свинца см. G. F. T a y l o r, Physic. Rev. (2) **26**, 84 (1925).

лось бы нулю, при чем могли бы получаться как положительные, так и отрицательные отклонения. Таким путем графическая интерполяция гораздо точнее, потому что ошибки при ней по величине становятся незначительными (второго порядка) по сравнению с главной величиной. Такой способ изображения нужно применять всюду, где изображаемая функция допускает удобное разложение в ряд.

Например, если наблюдены были следующие сопротивления:

t	0°	50°	100°	150°	200°
w	11,25	12,78	14,39	16,10	17,95

то можно получить уравнение вида $t = \alpha + \beta w + \delta$, где δ и есть графически наносимая поправочная функция; δ должна обращаться в нуль при $t = 0°$ и $t = 200°$. Тогда $\beta = \frac{200}{6,70} = 29,85$ и $\alpha = -334,5$, так что мы имеем равенство $\alpha + \beta w = [t] = -334,5 + 29,85\ w$. Можно построить, поэтому, следующую таблицу:

w	t	$[t]$	δ
11,25	0°	0°	0,0
12,78	50°	47,0°	3,0
14,39	100°	95,0°	5,0
16,10	150°	146,1°	3,9
17,95	200°	200°	0,0

и кривую, приведенную на рис. 519.

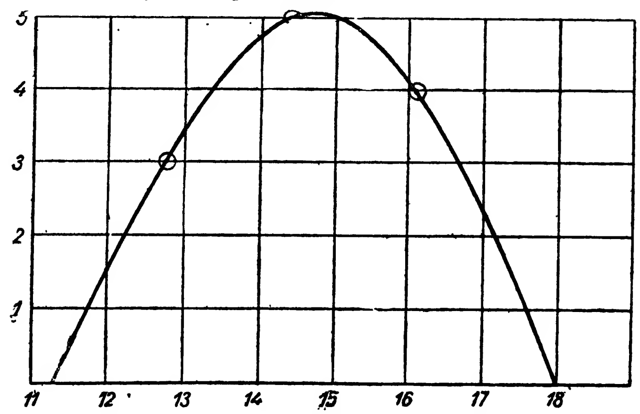


Рис. 519. Кривая градуирования термометра сопротивления.

Чтобы подсчитать, например, температуру, которая отвечает наблюденному сопротивлению $w = 15,00$, мы вычисляем $[t]$ из равенства $[t] = -334,5 + 29,85\ w$, равную 113,3°; затем находим по кривой, что при $w = 15,00$ надо прибавить поправку, равную $+5,0°$, откуда получаем, что $t = 118,3°$.

Удобен также следующий путь.[1] Пусть по платиновому термометру измерено:

$t°$	+44,13	+16,58	0,00	−21,58	−78,8	−87,3	−190,3
W	47,607	43,736	41,386	38,310	30,098	28,851	13,422
x	0,1410	0,1417	—	0,1424	0,1432	0,1435	0,1470

[1] Drucker, Jiméno и Kangro, loc. cit.

Находят «средний температурный коэфициент» $\frac{W_t - W_0}{t} = x$ и изображают его зависимость от W или в виде кривой, или при помощи уравнения. Из этой кривой, которая, таким образом, здесь является почти прямой, находят для каждого наблюденного значения W соответствующее значение x и получают частное $t = \frac{W - W_0}{x}$, для чего удобно пользоваться четырехзначными логарифмами (пример: пусть найдено $W = 30{,}246$, тогда $x = 0{,}1432$ и $t = \frac{30{,}246 - 41{,}386}{0{,}1432} = -77{,}8°$).

Термоэлементы. Термоэлектрические измерения основываются на том факте, что по цепи, образованной из различных металлических проводников, течет ток, если в ней имеется разность температур. Измерительная установка в принципе очень проста: одно место спая металлов приводят в соприкосновение с той частью установки, температуру которой t_1 требуется определить; второе — соединяют с чувствительным вольтметром V. Однако, необходимо озаботиться, чтобы второе место спая тоже имело определенную температуру t_2; это достигается схемой, изображенной на рис. 520. Здесь оба свободных конца термоэлемента, электрически изолированные, помещены каждый в особое вместилище одинаковой температуры t_2; отсюда дальше идут две проволоки, состоящие из одинакового материала. Лучше всего, если они состоят из того же материала, из которого изготовлены клеммы вольтметра, с тем, чтобы у этих последних не возникало дополнительных термосил. Во всяком случае t_2 должна быть очень близкой к температуре вольтметра, следовательно — к комнатной температуре. Так как до сих пор еще не найдено такого материала для бани, температуру которого можно было бы поддерживать при комнатной[1] температуре, то пользуются обыкновенно чистым льдом, чтобы иметь постоянную t_2.

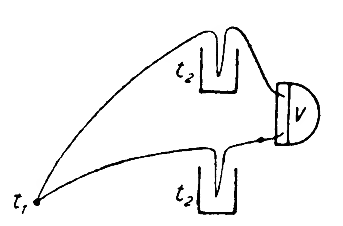


Рис. 520. Схема включения термоэлемента при прямом измерении термосил.

В настоящее время следующие комбинации служат в качестве материала для термоэлементов:

1. Платина — платина-родий (10%). Термосила относительно мала, однако устанавливается очень точно; особенно пригодна для высоких температур (1600°); для длительных измерений лучше работать при температурах не свыше 1500°.

Положительный ток течет в горячем спае от платины.

2. Константан-железо, константан-серебро, константан-медь. Особеннно пригодны для низких температур, не выше 600° (железо), 700° (серебро, медь). Можно их изготовить самостоятельно сплавлением. Термосила значительно больше, чем в комбинациях из платины. Положительный ток течет в горячем спае от константана.

---

[1] Подходящей была бы, может быть, ледяная уксусная кислота (16, 6°); еще лучше смесь Мейергоффера (18°): $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Na_2SO_4, $NaCl$ и вода; см. W. A. Roth, Z. angew. Ch. **40**, 734 (1927).

3. Другие комбинации. Никкель—хромо-никкель, уголь—никкель. В отношении направления тока никкель соответствует платине и константану. Как и железо, никкель имеет точку превращения (при 360°), которая может привести к неточностям в показаниях. В последнее время стали изготовлять термоэлементы из двух различных сплавов меди и никкеля, которые подобраны таким образом, что их термоэлектрическая сила практически совпадает с термоэлектрической силой термоэлемента Pt—Pt-Rh. Эти сплавы могут применяться также для удлинения платиновых термоэлементов в качестве компенсационных проводов в целях экономии дорогой платины.

Затем очень удобен для температур до 1000° термоэлемент: платина—платина-золото. По своей термоэлектрической силе он близок к константановому термоэлементу.

Для очень высоких температур недавно предложены комбинации: графит-вольфрам[1] и вольфрам-сплав вольфрама с молибденом (с 25% Mo); [2] несмотря на установленную пригодность этих последних комбинаций, нужны еще более подробные исследования (термоэлектрическая сила первой-вдвое больше, чем у Pt-Rh; второй — значительно меньше). [3]

Термосилу описанных элементов можно в большинстве случаев связать с температурой посредством квадратичной формулы. Для очень больших интервалов прибавляются еще и кубичные члены. Вообще же очень рекомендуется разлагать большие интервалы температур на меньшие, для определения каждого из которых достаточно квадратного уравнения. Поступать так следует особенно в тех случаях, когда, как, например, при никкеле, точка превращения (360°) дает реальное основание для установления границы интервала.[4]

Отдельные экземпляры одинаковых комбинаций могут, из-за различий в материале, заметно отличаться друг от друга. Если пользоваться для термосилы ϑ в милливольтах следующей формулой:

$$\vartheta = a\left(\frac{t}{100}\right) + b\left(\frac{t}{100}\right)^2 + c\left(\frac{t}{100}\right)^3$$

в которой, удобства ради, температура по Цельсию выражена в сотнях градусов (гектоградусах), то для наиболее употребительных элементов получаются следующие приближенные значения.[5]

Комбинация	a	b	c	Интервал
Платина—платина-родий	0,648	0,0422	—0,0011	300° до 1600°
Константан—медь . .	3,60	0,444	—0,023	—185° „ 500°
Константан—серебро .	3,38	0,348	—0,015	0° „ 600°
Константан—железо . .	4,65	0,374	—0,049	—185° „ 600°
Никкель—хромониккель	3,08	0,0	+0,004	0° „ 1000°

[1] H. R. Watson и H. Abrams, Trans. Am. Electrochem. Soc. 54, 19 (1928).
[2] M. v. Pirani и G. v. Wangenheim, Z. techn. Physik 6, 358 (1924).
[3] О других комбинациях — см. v. Hevesy и Wolff, Physikal. Z. 11, 473 (1910) (Ag-Ni); Dannecker, Ann. Physik (4), 42, 1504 (1913).
[4] Полезное графическое сопоставление см. у Г. Кейната, loc. cit.
[5] Таким образом 0,01 ϑ есть термосила в милливольтах на градус. Дальнейшие данные: Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen; 5 изд.; см. также Кей-

При вычислении температур на основании измеренной термоэлектрической силы для обращенного ряда

$$\frac{t}{100} = a \cdot \vartheta + \beta\vartheta^2 + \gamma\vartheta^3$$

в том же температурном интервале могут применяться следующие коэфициенты:

Комбинация	a	β	γ
Платина—платина-родий	1,445	— 0,0634	+ 0,0021
Константан—медь . . .	0,308	+ 0,0114	— 0,00026
Константан—серебро .	0,252	— 0,00334	+ 0,00004
Константан—железо . .	0,227	— 0,0045	0,0001
Никкель—хромоникель	0,327	— 0,0006	— 0,00002

Никкель-хромоникель и никкель-уголь дают большие значения, чем Pt — Pt Rh, но меньшие, чем другие комбинации. Очень большую термосилу имеют термопары (95 Bi + 5 Sn) — (97 Bi + 3 Sn)[1] и Bi—Sb.

Изготовление и поверка. Термоэлементы из тонкой проволоки (не тоньше 0,3 мм) можно изготовлять своими силами. [2] Кусок дугового угля *K* (рис. 521) снабжают зажимом Z, укрепляют его на доске и делают в верхней части ямку в несколько миллиметров глубиной. В эту последнюю наливают несколько капель парафинового масла. Обе ветви термопары зажимаются совместно в зажим *S*. Уголь и проволоку включают через реостат *R* в цепь постоянного тока, прикасаются, под парафином, проволокой к углю и вынимают термопару. Экстра-ток размыкания прочно сплавляет концы проволок между собой; парафин предохраняет от окисления.

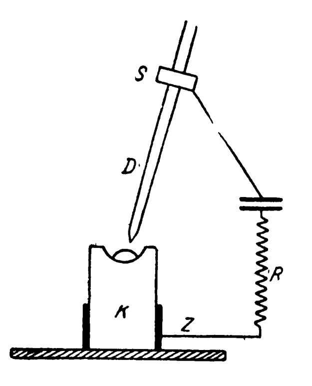


Рис. 521. Спаивание термопары.

Толщину проволоки выбирают в зависимости от условий эксплоатации. Для того чтобы не было заметных ошибок вследствие теплоотдачи, проволоку нужно брать настолько тонкой, насколько это позволяет механическая прочность. Это выгодно также с точки зрения наибольшей скорости установления т. э. д. с.[3] Но при этом повышается сопротивление, что необходимо учитывать при

нат loc. cit; Holborn, Scheel и Henning, loc. cit; White, Dickinson и Müller, Physik. Rev. **31**, 135, 159 (1910). См. L. H. Adam, Intern. Crit. Tables, I, 57 (1926).

[1] Если температура опыта не очень высока, то соединение можно осуществить помощью пайки. Платиновые проволоки можно вводить в пламя, но нужно нагревать только самые концы, чтобы не загрязнить проволоку на известном расстоянии от конца. Сварки лучше избегать; во всяком случае после нее надо тщательно отжигать спай.

[2] Pfund, Phys.-Ztg. **13**, 870 (1912).

[3] Т. э. д. с. = термоэлектродвижущая сила.

измерениях по способу отклонения (см. ниже). Наилучшие результаты получаются в том случае, когда сечение обеих проволок относятся друг к другу, как квадратные корни из произведений тепло- и электропроводностей.[1]

Применяемая проволока должна быть испытана на гомогенность. Даже химически чистый материал может быть «физически нечистым», если его структура негомогенна. Эта последняя может вызвать появление вторичных т. э. д. с., так как вдоль проволоки наблюдается падение температуры.

Для того, чтобы установить, имеются ли такие гетерогенные места в проволоке, [2] ее наматывают на не очень узкий барабан. Первый конец подводится к контактному кольцу на оси барабана, снабженному щеточным контактом, идущим к гальванометру. Эту часть помещают в масляную баню и нагревают до известной температуры, например, до 100°. Другой конец проволоки постепенно навивается на точно такой же барабан, который находится при другой температуре (например, при 20°). От этого барабана идет второй провод к гальванометру. Клеммы, как и при всяком измерении, должны поддерживаться при одинаковой температуре. Гальванометр покажет отклонение, если в обеих банях в проволоке окажутся места, имеющие различную структуру. В зависимости от полученных результатов или вырезают куски проволоки, или бракуют всю катушку. (Иногда удается улучшить качество проволоки продолжительным отжигом).

Испытание до изготовления термоэлементов не обеспечивает от последующих изменений структуры, например вследствие перегибов. Поэтому каждый готовый термоэлемент необходимо поверить либо измерением известных температур, либо сравнением с поверенным термоэлементом. Термобатареи, применяемые в настоящее время лишь для измерения небольших разностей температур, требуют соответственно небольших интервалов поверочных температур, — обычно для многих точек калибровки бывает достаточно ртутного термометра с маленькими делениями.

Если приходится собирать несколько элементов в термобатарею (см. стр. 593), то они должны быть электрически хорошо изолированы друг от друга. Для этого достаточно шелковой обмотки; после введения в защитную трубку последнюю можно залить еще и парафином. Зачищенные перед пайкой концы нужно потом снова изолировать. Этого можно достигнуть нанесением тонкого слоя бакелитового лака (см. гл. VI, стр. 140) или ацетилцеллюлозы.[3] Оба покрытия дают прочный и тонкий слой; бакелит необходимо полимеризовать. Можно рекомендовать также каучук.[4]

Повторная поверка термоэлементов становится необходимой после долгого пользования термопарой при высоких температурах (вследст-

---

[1] W. P. White, J. Am. Chem. Soc. 36, 2289 (1914).

[2] W. P. White, цит. выше. У серебра и меди этот недостаток встречается значительно реже, чем у константана.

[3] W. P. White, J. Am. Chem. Soc. 36, 2302 (1914).

[4] W. P. White, цит. выше E. Cohen, гл. V, стр. 115. Натуральный каучук растворяют в $C_6H_6 + CS_2$, дают несколько подсохнуть и погружают в разбавленный раствор хлористой серы (в CS_2—40 : 1). После нового подсушивания некоторое время нагревают при 40—50°.

вие распыления, особенно у платины). Наряду с уже указанными методами сравнения с ртутным термометром, можно пользоваться еще одним методом, который дает возможность использовать очень постоянную точку плавления золота. Термоэлемент разрезают по месту спая, вплавляют (на паяльной лампе) между обоими концами кусочек тонкой проволоки из химически чистого золота и вносят во внутрь тигля, закрытого со всех сторон, постепенно нагревая его снаружи. При этом в течение длительного промежутка времени наблюдают за электродвижущей силой элемента. Высшая наблюденная электродвижущая сила в момент прерывания тока (вызываемого расплавлением золота) соответствует точке плавления золота.

Кривая градуирования строится так же, как и при термометрах сопротивления (см. выше).

Для измерения термосил имеются различные схемы соединения. Простейшая из них, дающая точность до 1—5°, есть наложение отводящих проволок (рис. 520) к вольтметру с прямым отсчетом или, что дает еще большую чувствительность, к зеркальному гальванометру.

Так как часть напряжения расходуется не в измерительном приборе, а в самом термоэлементе (e_1), то к отклонению стрелки нужно ввести поправку. Если сопротивление гальванометра — W, сопротивление термоэлемента, включая и соединительные провода — w и отклонение стрелки гальванометра соответствует e_g вольт, то истинное значение [1]

$$e_{\text{испр.}} = e_g \frac{W+w}{W}.$$

Если, например, $W = 500$, [2] $w = 5$ омам, то

$$e_{\text{испр.}} = e_g \cdot 1{,}01;$$

следовательно, при отклонении стрелки на 20 милливольт (при константановых элементах это соответствует, примерно, 400°) неисправленное показание будет на 1%, т. е. на 0,0002 вольта, меньше истинного, или в данном случае — на 4°. Но в большинстве случаев условия измерения еще менее благоприятны. Очень хороший стрелочный гальванометр показывает с точностью до 10^{-5} вольт, т. е. при константановой комбинации примерно до 0,2°.

Для точных измерений пользуются компенсационной схемой, при чем точность измерения здесь не зависит от сопротивления термоэлемента. Включенное навстречу напряжение лишь в исключитель-

---

[1] Так как сила тока: $i = \frac{e_T}{w} = \frac{e_g}{W}$ и $e_{\text{испр.}} = e_T + e_g$.

[2] Сопротивление гальванометров на ленточном подвесе лежит в пределах 400—800 ом; термоэлемент из меди-константана длиною 1 м и толщиною 0,3 мм имеет при комнатной температуре сопротивление около 7 ом. Сопротивление технических приборов (на кернах) обычно меньше. Кроме того иногда приходится вводить поправку на изменение сопротивления самого термоэлемента с температурой. Пусть сопротивление его при комнатной температуре равно 10 ом, сопротивление гальванометра—100 ом; в этом случае показание нужно умножить на 1,100. При Pt-Pt-Rh-термоэлементе сопротивление возрастает на 3‰ на градус; при 600°, следовательно, множитель будет равен 1,28; при 1000° — 1,40. У пар константан-медь или константан-железо дело в этом отношении обстоит несколько лучше, так как сопротивление термопары падает главным образом на константан, температурный коэффициент которого практически равен нулю.

ных случаях достигает 0,1 вольта; поэтому источник тока необходимо прежде всего снабдить делителем напряжения. Чтобы надолго сохранить постоянство напряжения аккумулятора, его необходимо, как указано на стр. 450, включить на продолжительное время, но на небольшую нагрузку. Поэтому его включают на сопротивление не меньше 100 ом и ответвляют, по мере надобности, от 0,1 или 1 ома. Достижимая точность, не считая других условий, обусловливается верностью этого напряжения; таким образом, так как доброкачественный магазин сопротивлений изготовляется с точностью до 0,02%, то измерение напряжения возможно с той же точностью. Напряжение аккумулятора поверяют обычным способом — помощью нормального элемента.[1]

На основании изложенного общая схема представляется в следующем виде[2] (см. рис. 522). Здесь: A — источник тока; B_1 — реохорд;

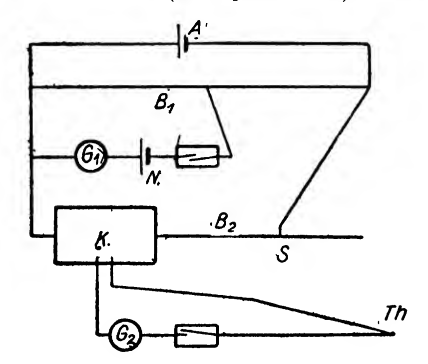


Рис. 522. Схема компенсации т. э. д. с.

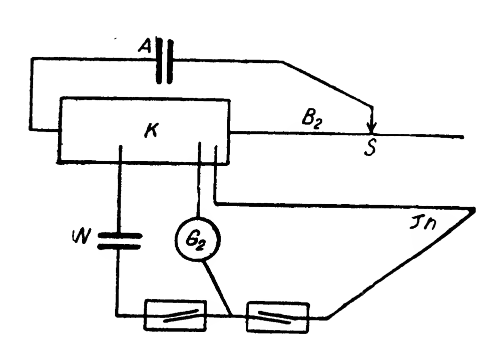


Рис. 523. Упрощенная схема компенсационной установки.

G_1 — стрелочный гальванометр (на ленточном подвесе) или капиллярный электрометр; N — нормальный элемент; K — магазин сопротивлений; B_2 — также реохорд; Th — термоэлемент; G_2 — зеркальный гальванометр. Компенсация т. э. д. с. происходит так же, как в схеме Lindeck и Rothe (см. гл. XV, стр. 449, прим. 1), — передвижением ползунка S. Провода должны иметь достаточно малое сопротивление, которое можно, в случае надобности, определить в готовой схеме согласно указанному на стр. 424. K и B_2 нужно выражать, конечно, в одинаковых единицах; в качестве B_2 очень подходит описанный ранее[3] штепсельный реохорд с короткой проволокой из манганина, который дает возможность делать отсчеты непосредственно в омах.

Можно производить измерение и при помощи магазина K и избавиться, таким образом, от гальванометра G_1. Схема принимает вид, изображенный на рис. 523, и не требует дополнительного описания. Здесь также можно пренебречь сопротивлением проводов от источника тока.

---

[1] Если условия позволяют замкнуть источник тока на сопротивление в 10 000 ом, т. е. ответвить от 10 или 100 ом, то можно пользоваться в качестве источника тока описанным на стр. 444 большим кадмиевым нормальным элементом. При этом отпадает надобность в постоянном контроле.

[2] Drucker. Z. physikal. Chem. **130**, 681 (1927).

[3] См. гл. XIV, стр. 420.

Полезно включить в цепь гальванометра добавочное сопротивление, чтобы сначала произвести измерение при малой чувствительности, а затем уже — при большой. Само собой разумеется, что нужно исключить появление в схеме паразитных т. э. д. с. (обернуть ватой клеммы гальванометра, применить включения как на стр. 581; или погрузить их в масляные бани). [1]

По этой схеме искомая т. э. д. с. определяется очень просто. Пусть термоэлемент Th замкнут в магазине K на W_1, нормальный элемент N — на W_2. Компенсация пусть происходит на B_2 и при w_1 для Th и при w_2 — для N.

Тогда

$$\vartheta = \frac{W_1}{W_2} \cdot \frac{K + w^2}{K + w_1} \cdot N.$$

Можно избежать вычислений, пользуясь компенсатором Диссельгорста, [2] основанном на схеме Уитстона. Ток одинаковой силы для всех измерений, как обычно, подводится к вершинам ромба (между a и b и между c и d), гальванометр G — последовательно с измеряемой э. д. с., X — к другим вершинам (a, c) и (b, d). Все четыре сопротивления (a, b, c, d) — переменные и при том так, что $(a + b)$: $(c + d)$ остается постоянным (1 : 10) при любом изменении отдельных сопротивлений, что достигается применением стольких двойных коммутаторов, сколько десятичных знаков требуется от результата измерения. Два различных напряжения относятся в этом случае друг к другу так же, как положения коммутаторов (с десятыми долями), отсчитанные при отсутствии отклонений стрелки гальванометра.

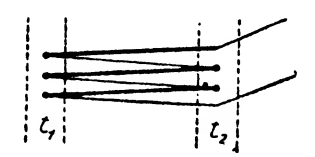


Рис. 524. Термостолбик (схема).

Абсолютные величины э. д. с., которые могут быть измерены помощью этих схем, зависят, главным образом, от чувствительности гальванометра. [3] Относительная точность определяется точностью измерения сопротивлений; поправка на изменение сопротивления термоэлементов с температурой отпадает.

Очень значительное повышение чувствительности получается при последовательном соединении термоэлементов в термостолбик. Принцип устройств такого рода дает рис. 524. Напряжение растет пропорционально числу отдельных элементов, и для определенных целей (например, в криоскопии, ср. гл. 12) присоединяют последовательно 10, 20 и более элементов. При 10 константановых элементах таким образом можно было бы, при помощи стрелочного гальванометра, распознавать уже 0,02°.

При таком последовательном включении увеличивается, конечно, сопротивление. Если для уменьшения его взять более толстые проволо-

---

[1] О свободных от т. э. д. с. коммутаторах см. W. P. White, J. Am. Chem. Soc. 36, 1859 (1914).

[2] H. Diesselhorst, Z. Instr. 26, 297 (1906); 28, 1 (1908). Подробности, см. W. Jaeger, Elektr. Messtechnik.

[3] Очень хорошие результаты могут быть получены, например, с гальванометрами небольшого сопротивления и, в особенности, с т. наз. «Schleifengalvanometer» Цейсса.

ки, то возрастает опасность выравнивания температуры вследствие проводимости. Это может заметно повлиять на результат в сторону уменьшения разности температур.

Эта же схема применяется для дифференциального определения очень малых т. э. д. с. — например, при калориметрических (см. гл. XIII) и, в особенности, точных криометрических (см. гл. XII) измерениях. Таким образом удалось наблюдать разности температур в 10^{-6} градуса. [1] Если абсолютная величина разностей очень мала и можно удовлетвориться средней точностью, то можно обойтись без компенсации и производить отсчет по предварительно проградуированному гальванометру. В этом случае потребляемая энергия не должна превышать определенной величины, так как в этом случае развивающаяся в термобатарее теплота отнимается от испытуемого объекта, вследствие чего его температура, при малой теплоемкости, может измениться, или даже — при плохом теплообмене — может быть неверно определена.

В этом случае нужно обращать внимание на доброкачественность электрической изоляции проволок, не препятствующей, однако, теплообмену.

Термоэлементы следует тщательно предохранять от воздействия на них химических агентов: для этой цели их снабжают закрытыми с одного конца предохранительными трубками из стекла, фарфора, кварца, из массы Марквардта или металла. В последнем случае, однако, термоэлементы должны быть изолированы от металлической оболочки. (Оба колена не должны соприкасаться друг с другом: для этой цели обычно их покрывают капиллярной трубочкой из стекла или фарфора). Разумеется, благодаря защитным трубкам, термическое выравнивание несколько понижается, что вредит в тех случаях, где требуется наблюдение за температурными колебаниями. [2]

Кроме того важным является также следующее. На месте спая обычно существует постепенный переход в составе обеих проволок. Правильные показания однако, можно ожидать только тогда, когда каждая проволока однородна на всем протяжении температурной разности. Поэтому проволоку следует вводить [3] в баню с темепературой, подлежащей измерению, по меньшей мере на глубину в 1 см — лучше даже еще глубже. [Это особенно рекомендуется потому, что хорошая теплопроводность металлов, особенно при объектах малой теплоемкости, как например при газах, может повести к охлаждению мест спая до температуры низшей, чем у объекта — тем больше, чем толще проволока] *Ред.* Нормальная толщина проволоки — 0,4 до 0,6 мм, однако проволоки в 0,2 мм большей частью еще достаточно прочны; в некоторых случаях, особенно там, где требуется проследить быстрые температурные колебания, можно снизить толщину проволоки даже до 0,02 мм.

---

[1] См. литературу на стр. 369, гл. XIII.

[2] Относительно монтажа для технических инструментов ср. Кейнат, l. c.

[3] Новые данные см. W. P. White, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1856, 2292 (1914); см. далее Physic. Rev. **23**, 449 (1906) и **31**, 135, 159 (1910).

При поломке проволок элемента лучше их заменять новыми, чем исправлять. Однако можно работать и с исправленными проволоками, но это, разумеется, менее надежно. Во всяком случае надо избегать спаивания отдельных частей: лучше просто намотать оба конца друг на друга.

Термоэлементы с очень малой инерцией изготовляются из особо тонких проволок. Если их для уменьшения теплопотерь заключить в вакуум, то полученный термоэлемент (вакуум-термобатарею) можно применять для измерения лучистой энергии [1] (о конструкции и применении их см. гл. XXIII, стр. 736).

Иногда при помощи термоэлемента требуется измерить температуру какой-нибудь определенной точки проводника. В этом случае существует особенно большая опасность произвести измерения ошибочно за счет теплопроводности. Тогда нельзя только накладывать место спая на исследуемую точку *P* (рис. 525, а); тут нужно обе проволоки привести в соприкосновение с нагретым местом на большом протяжении (рис. 525, *b* и с). [2]

В непосредственной близости к стенке имеется всегда перепад температуры, отличающийся от господствующих внутри обоих различных теплопроводящих тел и быстро изменяющийся. Если нельзя избежать измерения температуры именно в таком месте, то необходимо пользоваться очень тонкими термоэлементами и определять их местоположение с точностью до долей миллиметра.

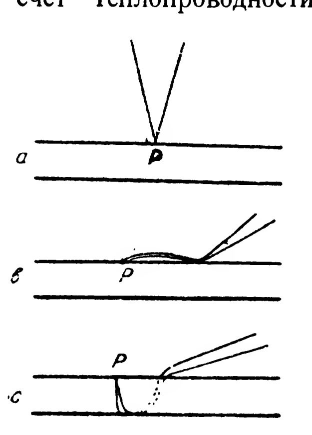


Рис. 525. Измерение у нагретой стенки: *a* — неправильно, *b* и *c* — правильно.

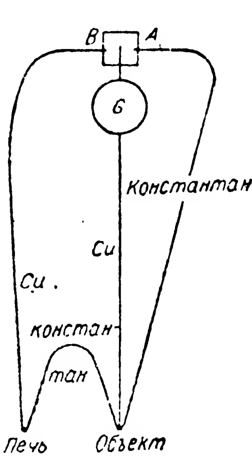


Рис. 526. Комбинация простого и двойного термоэлемента.

При описанном в гл. XIII, стр. 358, измерении кривых затвердевания с одновременным определением температуры печи и во всех случаях, когда, кроме температуры объекта, приходится определять температуру окружающего пространства, очень удобен двойной термоэлемент, изображенный на рис. 526. Измеряют в известное время э. д. с. при *A*, затем через определенный интервал (около $^1/_2$ минуты) переключают на *B*, затем снова на *A* и получают, таким образом, при помощи одного прибора две кривых: для самого объекта и для разности температур между ним и печью.

---

[1] Такой элемент можно применять не только для целей измерения, но и в качестве чувствительного термо-релэ. Очень чувствительные конструкции разработаны Moll и Burger.

[2] О местах соприкосновения см. О. Кноблаух и Генки, Точные измерения температур в технике. Русск перев. под ред. проф. А. А. Радцига. НХТИ (1931).

Глава 20

Химическая динамика

Скорость химических процессов. Скорости реакций в гомогенной системе. Чтобы наблюдать за ходом химического процесса, необходим метод, дающий возможность определять в каждый момент времени состав реагирующей смеси. Обычно начальный состав известен, а состояние системы во времени при течении реакции можно выразить при помощи одной единственной переменной, если даже в процессе принимают участие несколько веществ. Так например, в смеси из спирта и уксусной кислоты четыре вещества с течением времени претерпевают следующие количественные изменения: количества спирта и уксусной кислоты уменьшаются, количества образующихся воды и уксусноэтилового эфира увеличиваются. Пусть первоначальные количества четырех веществ, измеренные в молях, — m, n, m' и n'; тогда в какой-нибудь определенный момент времени они станут равными $m—x$, $n—x$, $m'+x$ и $n'+x$, и химической состав смеси полностью определяется только одной переменной x. Отступления от этого имеют место только в тех случаях, когда протекает одновременно несколько независимых друг от друга реакций.

Для определения переменных могут служить различные методы. Все они могут быть подразделены на физические и химические. Так как большая часть физических свойств есть функция химического состояния системы, то можно каждым из них пользоваться, как вспомогательным аналитическим средством для исследования состояния, и из многочисленных возможностей выбирать именно те, которые наивыгоднейшим образом соединяют в себе возможность удобного выполнения определений с достаточной точностью получаемых результатов.

Свойства, пригодные здесь для использования, можно обозначить как о б щ и е и как с п е ц и а л ь н ы е. Первые имеют конечное значение не только для вещества, подлежащего определению, но также и для всех других веществ, которые присутствуют в системе, как например, растворитель; каждому веществу присущи удельный объем или теплоемкость и т. д. Специальные свойства имеют конечные значения только для отдельных веществ, в то время как для многих или для большинства других веществ их величина близка к нулю. К этим свойствам относятся: способность вращать плоскость поляризации света, избирательная абсорбция, электропроводность, растворимость во втором (не смешивающемся с первым) растворителе, действие электродвижущих сил и т. д.

Для аналитических целей специальные свойства имеют гораздо большую ценность, чем общие. Так как они меняются в растворе пропорционально количествам вещества, которому они присущи, то ошибка в измерении такого свойства вызывает такую же относительную ошибку в количестве вещества, вычисляемого по данному свойству. В противоположность этому, при пользовании общими свойствами изменение в количестве составной части можно выводить только, как разность двух чисел, представляющих собой каждое сумму таких свойств для всей смеси в обоих сравниваемых состояниях, и относительные ошибки опыта

перемножаются в отношении, равном отношению разности к общей величине свойства. Это усугубление ошибок опыта в некоторых случаях делает их очень большими. Нередко получаются множители порядка 100 или 1000, так что для вышеуказанных целей можно применять только такие общие свойства, которые допускают очень точное числовое определение. [1]

Таким образом, в каждом отдельном случае надо предварительно исследовать, можно ли найти такие подходящие специальные свойства, которыми можно было бы воспользоваться для аналитических целей, и только в том случае, если таковых не имеется или они не применимы, следует перейти к общим свойствам. Из общих свойств нужно выбрать те, которые допускают наиболее точное определение разности или, при заданной точности, — те свойства, измерение которых можно осуществить наиболее удобным и наиболее быстрым путем.

Часто продолжительность основных аналитических операций (титрование, осаждение, фильтрация, экстракция и пр.) можно удлинить путем «прерывания» главной реакции, т. е. очень сильного ее замедления. Для этой цели, смотря по обстоятельствам, применяют понижение температуры, разведение, прибавление определенных веществ (кислот, щелочей, ацетата натрия и пр.), изменение растворителя, экстрагирование и т. д., или несколько из этих способов одновременно. И обратно, мы часто в состоянии ускорить реакцию, важную в аналитическом отношении, например, при помощи катализаторов, не оказывая влияния на главную реакцию.

Подобные же рассуждения относятся и к физическим методам, особенно к тем, при которых требуется определенное время для того, чтобы установилось равновесие между исследуемым объектом и прибором, или для выполнения самого измерения. Это относится, например, к определениям давления, внутреннего трения, точек кипения, точек замерзания и к другим определениям.

Из сказанного следует, что в настоящей главе, в противоположность остальным, не будут рассматриваться какие-либо определенные экспериментальные методы. Для решения проблем химической динамики может быть в основном использован всякий физический или химико-аналитический метод. Но все же при применении отдельных методов к проблемам химической динамики могут возникнуть некоторые особые соображения. Поэтому здесь будут даны общие указания, облегчающие, с одной стороны, выбор наиболее подходящего метода, и с другой — преодоление особенно часто встречающихся именно в этой области трудностей.

Наблюдение за ходом химических реакций во времени производится почти исключительно при постоянной температуре; точное соблюдение этого условия является существеннейшим требованием, так как зависимость скорости химических реакций от температуры очень велика (ср. гл. «Термостаты», стр. 92).

Величину зависимости скорости химической реакции от температуры часто выражают «температурным коэфициентом». Так обозначают

---

[1] Относительно некоторых особых случаев ср. Drucker, Anomalie starker Elektrolyte. Ahrens Sammlung т. 10, вып. I и II.

отношение скоростных постоянных, соответствующих двум температурам, различающимся на 10°. Эта величина была бы характерной для определенной реакции лишь в том случае, если бы она сама не зависела от температуры, т. е. если бы логарифм скоростной постоянной был линейной функцией температуры. Это простое соотношение, выведенное Бертело, чаще всего не имеет места.[1] Во многих случаях зависимость достаточно хорошо выражается формулой Аррениуса, $\log K = \frac{-A}{T} + B$, где K — постоянная скорости, A и B — постоянные. Правило Т. С. Р. (температурного коэфициента скорости реакции), согласно которому температурный коэфициент должен мало отличаться от 2, только в первом приближении пригодно для реакций, скорость которых при комнатной температуре доступна измерению.[2] Но даже и в этих случаях температурные коэфициенты иногда доходят в одну сторону до 7, в другую — до 1.[3]

Указанием на необходимость поддерживания достаточно постоянной температуры служит то обстоятельство, что при температурном коэфициенте 2 изменение скорости реакции на 1% вызывается изменением температуры на 0,14°, а при температурном коэфициенте 7 для этого достаточно изменения температуры на 0,04°.

Было также изучено течение адиабатически протекающих реакций.[4]

Относительно техники измерения скоростей реакции под большими давлениями ср. E. Cohen и W. Schut.[5]

Газовые реакции.[6] При исследовании течения газовых реакций во времени можно мгновенно прерывать реакции и производить затем химический анализ системы. Но нужно стараться избегать этого способа и сводить дело к изменениям в самой газовой системе. В первую очередь, здесь следует учитывать изменения давления, которые можно проследить манометрическим путем.[7] При работе с газами, разрушающе действующими на ртуть и другие манометрические жидкости, можно с успехом пользоваться нулевым методом, включая в систему мембрану из стекла или другого материала.[8] При очень быстром течении реакции показания манометра можно регистрировать фотографическим путем.[9] Скорость очень быстро протекающих реакций определялась также при помощи измерения скорости звука.[10]

---

[1] См. H. v. Halban, Z. physikal. Ch. **67**, 129 (1909).

[2] См. M. Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik Leipzig (1899); A. Skrabal, Monatsh. Chem. **33**, 99 (1912); **35**, 1157 (1914); **37**, 495 (1916).

[3] См. сводку у H. v. Halban, цит. выше; A. Skrabal, цит. выше.

[4] См. G. Bredig и F. Epstein, Z. anorg. Ch. **42**, 341 (1905).

[5] Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig (1919).

[6] Систематическое изложение вопроса см. в книге C. N. Hinshelwood (имеется русск. перев.).

[7] Ср. M. Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischem Kinetik, Leipzig (1899); R. O. Griffith и A. McKeown, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2721 (1927).

[8] Ср. D. F. Smith, J. Am. chem. Soc. **47**, 1862, (1925); далее H. C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2134 (1929) и цитированные здесь более ранние работы.

[9] M. Latshaw и W. A. Patrick, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1201 (1925); C. Hackspill и E. Stempfel, Chim. et Ind. **21**, 151 (1929).

[10] A. Einstein, Ber. Berl. Akad. **1920**, 380; E. Grüneisen и G. Goens, Ann. Physik **72**, 123 (1923).

За ходом газовых реакций можно проследить также калориметрически или спектрофотометрически.[1]

Можно также использовать электрические и световые явления.[2]

Реакции исследовались также в «молекулярных» лучах.[3]

При применении особых приемов удается, во многих случаях, исследовать скорость реакции в сильно разреженных газах.[4]

Скорость образования молекул из атомов в некоторых случаях измерялась калориметрическим путем.[5]

О скорости реакций в газах при высоких давлениях см. Г. Б. Кистяковский.[6]

Многократно производились также наблюдения над пространственным распространением реакций в газообразных системах.[7]

На скорость газовых реакций сильно влияют иногда следы влаги. Поэтому большое значение имеет осушка газов и сосудов.[8]

Жидкие системы. Химические способы основаны на обычных методах аналитической химии; их можно разделить на весовые методы и методы титрования. Для наших целей мы предпочитаем пользоваться, где только возможно, последними, потому что они при большой точности требуют несравненно меньше времени. Алкалиметрические и иодометрические измерения стоят на первом месте; очень выгодно также пользоваться методами, которые сводятся к определению объемов газов.

При применении химико-аналитических методов надо иметь в виду, что во время производства анализа (часто даже вследствие самих аналитико-химических реакций) состояние анализируемой смеси меняется. Поэтому можно применять только такие аналитические методы, которые требуют для своих основных манипуляций столь короткого времени, что возникающие за это время изменения обусловливают в конечном результате лишь незначительные смещения, укладывающиеся в пределы допустимой ошибки. Чем медленнее протекает исследуемая реакция, тем меньше, вообще говоря, мы ограничены в выборе аналитических методов. С другой стороны, при быстро протекающих процессах исследователь бывает вынужден, отказавшись от большей точности,

---

[1] См. E. C. Withe и R. C. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1240 (1925); G. Sprenger, Z. physikal. Ch. **136**, 49 (1928).

[2] E. v. Angerer, Physikal. Z. **22**, 97 (1921); Z. Bay и W. Steiner, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 149 (1929); A. Koenig, Verh. Dtsch. physikal. Ges. (3), **9**, 19 (1928); H. O. Kueser, Physikal. Z. **29**, **895** (1928).

[3] F. O. Rice, H. C. Urey и R. N. Washburn, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2402 (1928).

[4] H. Beutler и M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 3, (1928); St. v. Bogdandy и M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 21 (1928); M. Polanyi u. G. Schay, там же (B) **1**, 30 (1928); H. Ootuka u. G. Schay, там же (B) **1**, 62, 68 (1928).

[5] H. M. Smallwood, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1985 (1929).

[6] G. B. Kistiakovski, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2315 (1928).

[7] См. H. B. Dixon, J. Chem. Soc., London, **99**, 588 (1911); J. Wheeler, J. Chem. Soc., London, **105**, 2608 (1914).

[8] См. H. B. Dixon, Phil. Trans. **175**, 617 (1884); Baker, J. Chem. Soc. London **65**, 611 (1894); H. Tramm, Z. physikal. Ch. **105**, 397 (1923); W. H. Rodebush и J. C. Michalek, J. Am. Chem. Soc. **51**, 748 (1929); L. Harris и C. B. Wooster, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2121 (1929); R. H. Purcell, J. Chem. Soc., London **(1928)** 1207; кроме того абзац «Сушка». Сводка: J. W. Smith, The effects of moisture on chemical and physical changes. New York (1929).

пользоваться методами, наиболее быстро ведущими к цели. Для быстрой работы с пипетками удобно пользоваться пипетками, снабженными трехходовым краном (рис. 135). Жидкость насасывают до уровня, лежащего выше крана, закрывают пипетку, поворачивая кран на полоборота и опоражнивают нижнюю часть вторичным вращением крана на полоборота. Можно рекомендовать также так называемые перепускные пипетки («Überlaufpipetten»). Способ их применения ясен из рис. 527. Для быстрого наполнения пипеток очень выгодно насасывание производить не ртом, а при помощи эвакуированного воздушного резервуара (ср. стр. 172 и сл.) — особенно при пипетках большого размера.

При анализах являются решающими по методу осаждения — первый осадок, при объемном анализе — первая перемена окраски; осадки, появляющиеся позднее, или последующая перемена окраски не принимаются во внимание.

Рис. 527. Перепускная пипетка.

Объемный анализ. Основам объемного анализа и подробностям, касающимся его выполнения, посвящены многочисленные руководства, однако имеется ряд практических правил, которые, в общем, еще недостаточно принимаются во внимание.

Объемный анализ основывается на том, что количество определяемого вещества устанавливается по тому объему затраченного реактива, который требуется для того, чтобы проявился процесс, заметный на глаз, т. е. проявилась конечная реакция. Так, например, количество щелочи можно измерить по объему раствора кислоты определенной концентрации, который требуется для того, чтобы обесцветить щелочный раствор, окрашенный фенолфталеином в красный цвет. Точность измерения зависит от четкости конечной реакции, и, прежде чем остановиться на каком-либо методе для ряда опытов, надо предварительно проверить, насколько отчетлива конечная реакция, т. е. какой минимум реактива достаточен для того, чтобы вызвать явление. Соответственно этому следует определить наименьшее количество реактива, требуемое для каждого измерения, и решить, в каком масштабе поставить опыт; по техническим соображениям его надо выбирать по возможности малым. Надо обставить опыт таким образом, чтобы возможная ошибка каждого отдельного измерения не превышала одного процента. Это относится к опытам средней точности; в некоторых случаях, разумеется, требуется большая точность, а иногда приходится мириться и с меньшей точностью.

С разведением измеряемой жидкости, с одной стороны, уменьшаются ошибки, происходящие от измерения объемов [1], но с другой стороны — более трудное распознавание конечной реакции обусловливает увеличение ошибки. Разведение выбирается (независимо от других обстоятельств) так, чтобы избыток или недостаток половины капли (0,02—0,03 $см^3$) реактива давали бы отчетливо распознаваемое отличие.

[1] Здесь как и ниже всюду подразумеваются относительные ошибки.

Существует еще целый ряд общих положений, которые необходимо соблюдать при ацидиметрическом титровании. [1]

Применяемый в иодометрии раствор тиосульфата натрия делается значительно более устойчивым при прибавлении к нему следов карбоната натрия. Окисление растворов сульфита воздухом сильно замедляется при прибавлении небольших количеств глицерина или маннита. Крахмальный клейстер делается более устойчивым, если к нему прибавить небольшое количество иодистой ртути (на кончике ножа); постепенная коагуляция, однако, этим не изменяется. Под названием «р а с т в о р и м ы й к р а х м а л» в продажу поступает готовый к употреблению крахмал; небольшое количество его (на кончике ножа) растворяют в пробирке в горячей, но не кипящей воде.

При титровании какого либо х л о р и д а по Фольгарту прибавляют определенное избыточное количество раствора нитрата серебра и немного эфира, встряхивают некоторое время, дают осесть и титруют раствором роданида. При бромидах или иодидах прибавление эфира необязательно (ср. V. Rothmund и H. Burgstaller). [2]

В некоторых случаях можно заранее прибавить реактив и индикатор и определить время до появления реакции; это — так называемый «м е т о д к о м п е н с а ц и и». [3]

Часто реакцию можно проследить также путем измерения количества образующегося при реакции газа; здесь надо особенно следить за тем, чтобы образование пузырьков газа не задерживалось, для чего рекомендуется встряхивание. [4]

Можно также изолировать один из продуктов реакции вымораживанием.[5] Иногда можно также быстро удалить образующийся растворенный газ током индиферентного газа.[6]

Большую роль в химической кинетике играет чистота применяемого растворителя. Малейшие загрязнения могут оказать сильное влияние на скорость реакции. [7]

---

[1] Подробности об индикаторах см. A. T h i e l, Der Stand der Indikatorenfrage, Stuttgart, 1911; N. B j e r r u m, Die Theorie der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren, Stuttgart (1914); обе книги в серии A h r e n s'a (у F. Encke, Stuttgart); L. M i c h a e l i s, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin (1922); И. М. К о л ь т г о ф, Теория цветных индикаторов (русск. перев. под ред. проф. И. И. Ж у к о в а). НХТИ, 1929; И. М. К о л ь т г о ф, Объемный анализ (русск. перевод под ред. проф. В. Г. Х л о п и н а), НХТИ: I—II т., 1932; Г. Б а с с е т, Теория количественного анализа (русск. перев. под ред. проф. В. Г. Х л о п и н а), Лен. Отд. ГХТИ, 1932.

[2] Zeitschr. f. anorgan. Chem. **63**, 330 (1909).

[3] Ср. W. H a r c o u r t и V. E s s o n, Phil. Trans. **157**, 117 (1867); подробный критический разбор этого метода имеется у J. M. B e l l, Journ. Phys. Chem. **7**, 61 (1903).

[4] Ср. G. B r e d i g и R. W. B a l c o m, B. **41**, 740 (1908); H. O. J o n e s и A. W. R i c h a r d s o n, Journ. Chem. Soc. **81**, 1140 (1902); F. H. L a m p l o u g h, Proc. Cambr. Soc. **14**, 580 (1908), где описано приспособление для перемешивания в продолжение реакции; J. N. B r ö n s t e d и K. P e d e r s e n, Zeitschr. physik. Chem. **108**, 185 (1924); A. M i t t a s c h, Zeitschr. f. angew. Chem. **1903**, 11; K. J. P e d e r s e n, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2681 (1927).

[5] J. H. H i b b e n, J. Am. Chem. Soc. **50** 940—50, (1928).

[6] E. A b e l, H. S c h m i d, и S. B a b a d, Z. physikal. Ch. **136**, 135 (1928).

[7] Ср. например Б. А. Т и т о в, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 641 (1903); H. v. H a l b a n, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 129 (1909); H. v. H a l b a n и A. K i r s c h, Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 325 (1913).

При очистке растворителей нужно прежде всего учесть следующие общие соображения. Так как чрезвычайно трудно или невозможно освободить растворитель от всех загрязнений полностью, то необходимо критически исследовать все загрязнения с целью выяснения их влияния на скорость реакции. Можно, например, искусственно повысить содержание загрязнения или даже использовать его в качестве растворителя и затем отсюда сделать вывод о влиянии его как загрязнителя. При этом нужно принять во внимание то обстоятельство, что зависимость скорости реакции от состава смеси растворителей не всегда линейна. Впрочем можно допустить что растворитель, в котором соответствующая реакция протекает не быстрее, чем в очищаемом, не вызовет, в качестве загрязнителя, заметного ускорения реакции. Простое рассуждение приводит к общему выводу, что примесь вещества, для которого соответствующая константа скорости меньше, безвреднее (если даже правило смешения для данного свойства применимо лишь с малой степенью приближения), чем в противоположном случае.

В особенности нужно подчеркнуть, что прежде всего все химические способы очистки заключают в себе опасность введения в растворитель новых загрязнителей вместо прежних. [1]

Особого обсуждения требует задача сушки. [2] Высококипящие, мало смешивающиеся с водою растворители можно хорошо иногда осушить отгонкой головного погона. [3] Часто оказывается возможным обнаружить следы влаги путем сильного охлаждения, так как при низкой температуре влага вызывает помутнение (сероуглерод, углеводороды). При применении осушающих веществ, если жидкость нельзя от них отогнать, необходимо убедиться в том, действительно ли они достаточно нерастворимы в соответствующем растворителе. Кроме того при выборе осушающего вещества необходимо, конечно, следить за тем, чтобы это последнее не реагировало с растворителем, давая в результате растворимое соединение. Углеводороды предпочтительнее сушить натрием или, еще лучше, жидким сплавом калия с натрием, тогда как применять их для сушки галоидных соединений следует с осторожностью (опасность взрыва); очень пригодна пятиокись фосфора, если она не вступает в реакцию с растворителем. [4] Прекрасным химически индиферентным осушителем является перхлорат магния, [5] который, однако, растворим в эфире и поэтому негоден для сушки последнего.

Наивысшая степень осушения достигается только после продолжительного соприкосновения с осушителем. Повидимому, после такой сушки реакции, протекающие обычно с измеримой скоростью, совершаются медленно (установление равновесия ассоциации и т. п.). [6]

---

[1] См. G. Jaffé, Ann. Physik **25**, 261 (1908).

[2] См. также раздел «Сушка».

[3] См. Hansen, Z. physikal. Ch. **48**, 593 (1904) (нитробензол).

[4] Об испытании на отсутствие низших окислов см. R. H. K. Peto, J. Chem. Soc., London **121**, 692 (1922); G. I. Finch и R. P. Traser, J. Chem. Soc., London **129**, 117 (1926).

[5] H. H. Willard и G. F. Smith, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2255/59 (1922); о перхлорате бария в качестве осушителя—см. G. F. Smith, Chem. Ztrblt. **1929**, II, 404; **1930**, I, 1351; S. Lenher и S. B. Taylor, Ind. eng. Chem. (Anal. Edit.) **2**, 58 (1930).

[6] См. H. B. Baker, J. Chem. Soc., London **101**, 2339 (1912); **121**, 568 (1922); **123**, 1223 (1923); **1927**, 2902; **1928**, 1051; **1929**, 1661; A. Smits, J. Chem. Soc., Lon-

Приводим здесь список применявшихся до настоящего времени растворителей и литературу, в которой указаны способы их очистки: вода, [1] метиловый спирт, [2] этиловый спирт, [3] изобутиловый спирт, [4] амиловый спирт, [5] эфир, [6] ацетон, [7] формальдегид, [8] ацетальдегид, паральдегид, [9] уксусная кислота, [10] метилацетат, [11] этилацетат, [12] метилбутират, [13] изобутилацетат, [14] уксусный ангидрид, [15] ацетонитрил, [16] пропионитрил, [17] валеронитрил, [18] хлороформ, [19] четыреххлористый углерод, [20] сероуглерод, [21] нитрометан, [22] метилроданид, этилроданид, [23]

---

don **125**, 1068 (1924); **1926**, 2657; **1928**, 2399; Z. physikal. Chem. **129**, 33 (1927); J. W. Smith, Phil. Mag. (7) 8, 380 (1929). Возражения: S. Lenher и F. Daniels, Pr. Nat. Acad., Washington **14**, 606 (1928); J. physical Chem. **33**, 1579 (1929); J. Am. Chem. Soc. **51**, 2948 (1929); Briscoe, Peel и Robinson, J. Chem. Soc., London **1929**, 368.

[1] См. раздел об электропроводности, а также А. Титов (см. выше, стр. 601).

[2] Gyr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4312 (1908); P. Klason и E. Norlin, Ark. f. Kemi. 2, № 24; Chem. Ztrblt. **1906**, II, 1480; F. M. Perkin и L. Pratt, Pr. Chem. Soc., London **23**, 304 (1907); J. Chem. Soc. London **95**, 159 (1909); S. Young и E. C. Fortey, J. Chem. Soc. London **81**, 718 (1902); P. Walden, Z. physikal., Ch. **46**, 103 (1903), H. H. Bates, J. M. Mullaly и H. Hartley, J. Chem. Soc. London **123**, 401 (1923); J. K. Haywood, J. physical Chem. **3**, 317 (1899); J. Am. Chem. Soc. **21**, 994 (1899); M. Вревский, Z. physikal. Ch. **81**, 1 (1913); H. Hartley и H. R. Raikes, J. Chem. Soc., London **127**, 524 (1925).

[3] L. W. Winkler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3612 (1905); P. Klason и E. Norlin (см. выше); K. A. Burke, F. G. Donnan, J. Chem. Soc., London **85**, 555 (1904); D. Klein, J. physical Chem. **15**, 1 (1911); P. Walden (см. выше); J. H. Hildebrand и P. S. Danner, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2824, 2832 (1922); A. Castille и V. Henri, Bl. Soc. chim. Biol. **6**, 299 (1924).

[4] K. F. Brunnel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1000 (1911).

[5] D. Klein, см. выше.

[6] J. Wade и H. Finnemore, J. Chem. Soc., London **95**, 1842 (1909); D. Tyrer, J. chem. Soc., London **99**, 1633 (1911).

[7] P. Walden, см. выше.

[8] A. Brann, J. Am. Chem. Soc. **40**, 793 (1918); P. Walden, см. выше.

[9] R. Hollmann, Z. physikal. Ch. **43**, 131 (1903); P. Walden, см. выше.

[10] K. J. P. Orton, M. G. Edwards, H. King, J. Chem. Soc., London, **99**, 1178 (1911).

[11] D. Klein, см. выше.

[12] E. Beckmann, Z. physik. Ch. **18**, 488 (1895); D. Klein, см. выше.

[13] D. Klein, см. выше.

[14] D. Klein, см. выше.

[15] K. J. P. Orton, M. Jones, J. Chem. Soc., London **101**, 1720 (1912); P. Walden, см. выше.

[16] P. Walden, см. выше.

[17] P. Walden, см. выше; D. Klein, см. выше.

[18] D. Klein, см. выше.

[19] Tyrer, см. выше; J. Wade и H. Finnemore, J. Chem. Soc., London **85**, 938 (1904); E. Beckmann и O. Faust, Z. physikal. Ch. **89**, 249 (1915).

[20] D. Klein, см. выше; St. Bugarszky, Z. Physikal. Ch. **71**, 709 (1910); G. Jaffé, Ann. Physik **25**, 261 (1908); H. Grüss, Z. Elektrochem. **29**, 144 (1923); Tyrer, см. выше.

[21] D. Klein, см. выше; St. Bugarszky, см. выше; G. Jaffé, см. выше; D. Tyrer, см. выше; J. Zawidzki, Z. physikal. Ch. **35**, 129 (1900); O. Bach, J. pr. Ch. **134**, 290 (1882); G. Schmidt, Z. physikal. Ch. **99**, 71 (1921); M. A. Розанов и C. W. Easley, Z. physikal. Ch. **68**, 641 (1910); J. Am. Chem. Soc. **37**, 301 (1915); F. Koref, Ann. Physik **36**, 62 (1914); J. Sameshima, J. Am. chem. Soc. **40**, 1503 (1918).

[22] P. Walden, см. выше; см. также J. W. Williams, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2644 (1925).

[23] P. Walden, см. выше.

фурфурол,[1] гексан,[2] циклогексан,[3] бензол,[4] бромбензол,[5] нитробензол,[6] бензонитрил;[7] кроме того см. данные об очистке многих органических соединений.[8]

Из физических свойств или методов, нашедших себе применение при изучении реакций в жидких системах, необходимо упомянуть о следующих: плотность,[9] дилатометрия,[10] температура плавления,[11] вязкость,[12] калориметрия,[13] потухание (экстинкция),[14] поглощение света вследствие появления мути (нефелометрия),[15] сдвиг полосы абсорбции,[16] проводимость,[17] выпадение нерастворимого продукта,[18] поляриметрия.[19] Иногда наблюдались также изменения оптической вращательной способности растворителя под влиянием реакции;[20] диэлектрическая постоянная.[21]

Изучалось также пространственное распространение химической реакции в жидкой среде.[22]

Сосуды для наблюдения за ходом реакции. Наиболее простой случай имеется тогда, когда исследуемая жидкость не претерпевает никакого измеримого изменения ни вследствие соприкосновения с воздухом, ни

---

[1] Getman, J. physical chem. **28**, 212 (1924).

[2] A. Castille и V. Henri, см. выше; G. Jaffé, см. выше.

[3] T. W. Richards и J. W. Shipley, J. Am. Chem. Soc. **41**, 2008 (1919).

[4] L. Kahlenberg, J. physical Chem. **6**, 1 (1902); E. Groschuff, Z. Elektrochem. **17**, 348 (1911); J. Jaffé, см. выше; T. W. Richards, W. C. Carver, W. C. Schumb, J. Am. Chem. Soc. **41**, 2019 (1919).

[5] St. Bugarszky, Z. physikal. Ch. **71**, 709 (1910).

[6] S. L. Bruner и A. Galecki, Z. physikal. Ch. **84**, 516 (1913); Hansen (см. выше, стр. 602, прим. 3); F. Hehlgans, Z. techn. Physik **10**, 634 (1929).

[7] D. Klein, см. выше; P. Walden, см. выше.

[8] J. Timmermans, Bl. Soc. chim. Belg. **24**, 244 (1910); **25**, 300 (1911); **31**, 389 (1923); J. Chim. physique **20**, 491 (1923); **23**, 733, 747 (1927); **25**, 411 (1928). Сводка: Ж. Тиммерманс, Понятие об индивидуальности химич. вещества (русск. перев. под ред. проф. В. В. Лонгинова), НХТИ, Ленинград, (1931).

[9] K. Koelichen, Z. physikal. Ch. **33**, 129 (1900).

[10] J. N. Brönsted, M. Kilpatrick и M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc. **51**, 532 (1929); Guggenheim, Phil. Mag. I, 538 (1926); M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2821 (1928).

[11] J. F. Suyver, Rec. Trav. chim. **24**, 377 (1905).

[12] F. Thole, Z. physikal. Ch. **74**, 683 (1910); A. E. Dunstan и A. G. Mussel, J. Chem. Soc. London **99**, 565 (1911).

[13] В. Челинцев. Chem. Ztrblt. **1912**, 11 1899; J. N. Brönsted и R. Livingston, J. Am. Chem. Soc. **49**, 440 (1927).

[14] R. Pummerer и F. Eckert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2316 (1913); H. v. Halban и H. Geigel, Z. physikal. Ch. **96**, 233 (1920); H. v. Halban, A. Mackert, и W. Ott, Z. Elektrochem. **29**, 446 (1923).

[15] C. K. Jablczynski и Z. Warszawska-Rytel, Bl. Soc. chim. France (4) **39**, 409 (1926).

[16] Hartridge и F. W. Roughton, Chem. Ztrblt. **1924**, 1, 1544.

[17] A. Werner и F. Gubser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34** 579 (1901); W. J. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2609 (1910); G. A. Abbott, J. Am. Chem. Soc. **31**, 763 (1909); A. C. D. Rivett и N. V. Sidgwick, J. Chem. Soc. London **97**, 732 (1910); F. Frohwein, Z. anorg. Ch. **110**, 118 (1920).

[18] O. и J. Masson, Z. physikal. Ch. **70**, 290 (1910).

[19] Многочисленные работы по инверсии сахара — см. ниже; см. также B. C. Tubandt, Lieb. Ann. **339**, 41 (1905).

[20] T. S. Patterson и A. Mc Millan, J. chem. Soc. London **91**, 504 (1907); **93**, 1041 (1908); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2564 (1907).

[21] A. Bramley, Physic. Rev. **25**, 858 (1925).

[22] F. Th. K. Meinecke, Diss. Leipzig (1908).

вследствие испарения, происходящего внутри частично заполненной колбы. В таком случае предварительно подогретые до температуры опыта реагирующие жидкости (в несколько большем количестве, чем это требуется для намеченного числа отдельных измерений) сливают вместе и оставляют стоять в термостате в закрытой колбе при постоянной температуре. Через соответствующие промежутки времени из колбы при помощи пипетки отбирают нужные количества жидкости с тем, чтобы провести на них измерение. Таким путем можно, например, поступать при изучении инверсии сахара или катализа метилацетата при обыкновенной температуре.

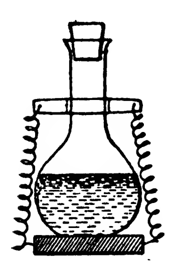


Рис. 528. Утяжеленная круглодонная колба.

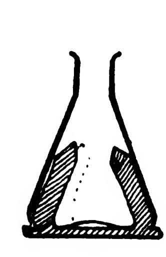
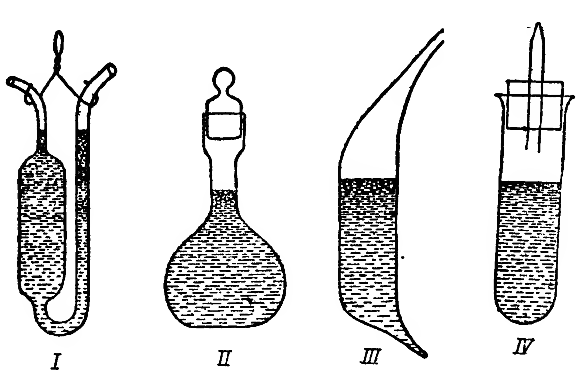


Рис. 529. Утяжеленная колба Эрленмейера.

Колба должна быть погружена в термостат почти до самого отверстия для того, чтобы не происходило дестилляции содержимого в верхние более холодные части сосуда. Для сохранения такого положения колбы и после того, как часть содержимого из нее изъята, ее утяжеляют свинцовой пластинкой. В случае длительного употребления — пластинку эту следует прикрепить ко дну колбы помощью морского клея, сургуча или смеси смолы и воска. Пфеффер рекомендует пластинки для утяжеления удерживать при помощи пружины, ибо в таком виде их удобнее надевать и снимать (рис. 528). То же может быть осуществлено при помощи пластинки из свинцового листа в виде звезды, длинные доли которой охватывают сосуд со всех сторон и, таким образом, на нем удерживаются [лучше всего брать эрленмейеровские колбы (рис. 529)].



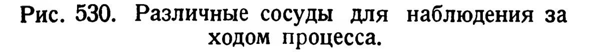


Рис. 530. Различные сосуды для наблюдения за ходом процесса.

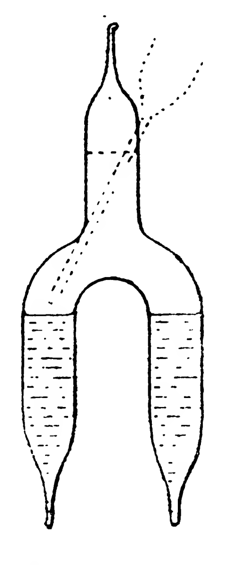


Рис. 531. Сосуд Ландольта.

Если такого рода устройство не применимо, то жидкость в количествах, требуемых для одного измерения, распределяют в сосудиках, выдутых из тонкого стекла, такой формы, как показано на рис. 530. Сосуды *I* и *II* служат при обыкновенной температуре для смесей, кото-

рые содержат вещества летучие или изменяющиеся под влиянием составных частей воздуха; сосуд *I* или запаивается с обеих сторон, или, что во многих случаях очень удобно, закрывается шариком из воска. Сосуд *II* есть мерная колбочка с меткой и стеклянной пробочкой; у нее верхняя часть горлышка очень короткая.

Для более высоких температур служит сосудик *III*; он наполняется через верхнее отверстие при помощи пипетки с узким кончиком: при этом требуется, чтобы эта верхняя часть не была смочена. После наполнения сосудик запаивается.

Если задача заключается только в том, чтобы устранить испарение воды при более высокой температуре (до 100°), то во многих случаях можно применять простые цилиндрики в форме пробирки; пробирка закрывается каучуковой пробкой, снабженной стеклянной трубкой, вытянутой в капилляр (рис. 530, *IV*). Такое устройство оказалось очень удобным при измерениях, например, инверсии тростникового сахара в присутствии очень разбавленных кислот при 100°.

Для высоких температур большие преимущества представляет так называемый сосуд Ландольта (рис. 531). Обе части реагирующей смеси вносят раздельно друг от друга в разные колена сосуда, в котором должна итти реакция. Затем трубка запаивается, и сосуд вносится в термостат, где обе части жидкости принимают температуру, при которой ставится опыт. В нужный момент сосуд опрокидывают и сильно встряхивают, и таким путем проводят реакцию.

Чтобы открыть сосуды (рис. 530, *III* и 531), на оттянутом конце делают напильником надрез и кончик отламывают, для чего удобен крючок, согнутый из стеклянной палочки. Сосуды, в которых имеется большое давление, открывают путем введения кончика их в пламя горелки.

При анализе поступают большей частью таким путем, что главное количество содержимого переводят в подходящий сосуд (при чем неважно, если недостаточно полно) и титруют приближенно, затем этой жидкостью ополаскивают сосуд, в котором шла реакция, и титрование тщательно доводят до конца.

При всех более точных измерениях нельзя упускать из виду, что из стенок стеклянного сосуда, особенно если он еще не был в употреблении, водными растворами выщелачиваются щелочи,—особенно при более высоких температурах. В настоящее время в продаже имеются сорта стекла, которые в этом отношении очень устойчивы. [1] В тех случаях, где это обстоятельство имеет значение, приборы следует изготовлять именно из такого стекла. Предварительная обработка даже обыкновенного стекла водяным паром (см. стр. 505) является очень действительным средством для уменьшения ошибки, вызываемой неустойчивостью стекла по отношению к воде.

Скорость очень быстро протекающих реакций можно иногда измерять следующим образом: растворы реагирующих веществ выпускают из отдельных сосудов, быстро смешивают их и пропускают смесь по трубке. Если известна скорость потока, то достаточно определить в несколь-

---

[1] Особенно стекло «пирекс» и стекло № 23 завода «Дружная Горка»; ср. также стр. 124.

ких местах степень того или иного зависящего от реакции свойства (например, окраски). [1]

При этом необходимо твердо убедиться в том, что временем самого смешения можно пренебречь. [2]

Некоторые реакции следует здесь рассмотреть подробнее, потому что они в некоторых случаях могут быть применены как метод для определения концентрации ионов. [3]

К а т а л и з м е т и л а ц е т а т а и л и э т и л а ц е т а т а р а з б а в л е н н ы м и к и с л о т а м и. [4] Бюретку пристраивают к запасной склянке, как это показано на рис. 126 и 128, стр. 178. Эту последнюю наполняют приблизительно 0,1 н. раствором едкого барита или едкого натра, освобожденного от углекислоты.

Для приготовления прозрачного раствора едкого барита целесообразно поступать следующим образом (данные эти относятся к 1 *л* 0,1 н. раствора): при температуре кипения растворяют 20—30 г кристаллического барита примерно в 250 см^3 воды и дают мутной жидкости охладиться, при чем во время охлаждения колба для кипячения должна оставаться закрытой пробкой, снабженной трубочкой с натронной известью. При охлаждении выкристаллизовывается избыток гидрата, увлекающий за собой карбонат. Таким образом остается прозрачный насыщенный раствор, который при комнатной температуре является 0,4—0,5 нормальным. Затем запасную склянку и бюретку продувают воздухом, лишенным углекислоты, наливают в склянку примерно $^3/_4$ литра чистой воды (годной для определения электропроводности, ср. стр. 519), освобожденной от углекислоты, снова просасывают воздух, лишенный углекислоты, и затем наполняют при помощи сифона или насасывают в склянку приблизительно 200—250 см^3 вышеуказанного насыщенного раствора (проще всего через стеклянную трубку, которая приходится на месте заостренного кончика бюретки). Повторными сильным взбалтыванием, многократным наполнением и опоражниванием бюретки и т. д. содержимое перемешивается. (Ошибки, вызываемые плохим перемешиванием, не редки).

После точного определения титра (например при помощи тетраоксалата калия или янтарной кислоты) приготовляют, пользуясь этим баритовым раствором, полунормальные растворы некоторых кислот (например, соляной, азотной, серной, монохлороуксусной) и устанавливают тер-

---

[1] См. H. H a r t r i d g e и F. W. R o u g h t o n, Pr. Roy. Soc. (A), **104**, 376 (1923); **102**, 577 (1923); Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 336 (1923); Pr. C a m b r i d g e Soc. **22**, 426 (1924); R. N. S a a l, Rec. Trav. chim. **47**, 264 (1928); H. S c h m i d, Z. physikal. Ch. **141**, 41 (1929); F. J. W. R o u g h t o n, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 439, 470 (1930).

[2] О влиянии времени смешения см. L. E. D o d d, J. of physical Chem. **31**, 1761 (1928); F. J. W. R o u g h t o n, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 470 (1930).

[3] Относительно других примеров (кроме ионов H' и OH') определения концентрации вещества по его каталитическому действию ср.: F. F e i g l и E. C h a r g o f f, Z. anal. Chem. **74**, 376 (1928); G. S t e i g e r, J. Am. Chem. Soc. **30**, 219 (1908); S m i t h и L i n d b e r g, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1709 (1928); S m i t h, Z. physikal. Chem. **25**, 144 (1898); T r e v o r, там же **10**, 321 (1892); B r e d i g и F r ä n k e l, Z. Elektro-Chem. **11**, 525 (1905); W e i s z, Z. physikal. Chem. **54**, 345 (1906).

[4] O s t w a l d, J. f. pr. Chem. **28**, 449 (1883). Полная сводка по вопросу о катализе (кислотами и щелочами) подобных реакций: A. S k r a b a l, Z. Elektrochem. **33**, 322 (1927); в этой работе приведена и новейшая литература.

мостат на постоянную температуру — примерно на 25°. В маленькую колбочку на 50 $см^3$, снабженную свинцовым грузом (стр. 605) и очищенную пропариванием (стр. 505), для которой заранее проготовляется нумерованная парафинированная[1] корковая пробка, вводят сначала 40 $см^3$ раствора кислоты. Далее после подогревания в термостате, сюда приливают 2 $см^3$ метилацетата и сильно взбалтывают. Непосредственно после этого производится первое титрование с 2 $см^3$ жидкости и отмечают время, когда была введена в раствор первая капля баритовой воды, как начальный момент реакции.

Через соответствующие промежутки времени — сначала через каждые 20—30 минут, потом больше — отбирают дальнейшие пробы (при этом колбочка должна оставаться все время в воде термостата) и титруют. Остаток, не меньше чем 10 $см^3$, остается в термостате по меньшей мере еще два дня и служит для определения конечного состояния.

Если a_0 — начальный титр жидкости в $см^3$ баритовой воды, a_1, a_2... — количества баритовой воды, пошедшие при последующих титрованиях, и A — постоянный конечный титр, полученный после достижения конечного состояния, то должно иметь место следующее соотношение:

$$\frac{\log(A-a_0)-\log(A-a_n)}{0{,}4343t_n}=\text{const.},$$

где t — время; его обычно выражают в минутах.

Это уравнение вытекает из того, что если C_0 — начальная концентрация сложного эфира и C_t — концентрация, имеющаяся еще по истечении времени t, то уравнение реакции первого порядка приводит к зависимости: $ln\frac{C_0}{C_t}=kt$, где k — некоторая постоянная. C_0 пропорциональна $A-a_0$; C_t пропорциональна $A-a_n$, откуда после соответствующей подстановки выводится вышеприведенное уравнение.

Этот способ вычисления не позволяет так легко заметить возможный «ход» константы, как другой способ, при котором время и изменение концентрации отсчитывается не от начала реакции, а от титрования к титрованию. Пусть a_m и a_n — два титрования, соответствующие моментам t_m и t_n. Формула принимает в этом случае следующий вид:

$$\frac{\log(A-a_m)-\log(A-a_n)}{t_n-t_m}=0{,}4343\,k$$

---

[1] Чтобы пропарафинировать корковые пробки, надо нагреть в стакане расплавленный парафин примерно до 120—130°. Пробки нацело погружаются в него (для чего полезно их насадить на заостренную проволоку) и оставляют в горячем парафине до тех пор, пока не прекратится выделение газа; затем их быстро переносят в холодную воду. Таким путем пробки парафинируются только на определенную толщину, так что они еще более или менее эластичны. Чтобы пропарафинировать корковые пробки, дерево и пр. насквозь, их оставляют в горячем парафине на долгое время нацело покрытыми и дают им охладиться в нем ниже 100°. В некоторых случаях парафину нужно предпочесть церезин, который при низкой температуре менее хрупок. Парафину нельзя давать затвердеть в стакане, так как потом при следующем неосторожном нагревании стекло лопается. Его сливают в плоскую чашку и проделывают перед плавлением несколько отверстий до самого дна или осторожно начинают нагревание сбоку чашки.

Такое же преимущество дает приближенное соотношение (которое часто проще для численных вычислений):

$$\frac{2(a_m - a_n)}{[(A - a_m) + (A - a_n)](t_n - t_m)} = k$$

Оно выводится непосредственно из дифференциального уравнения скорости реакции

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad \text{или} \quad -\frac{dC}{C \cdot dt} = k$$

если принять во внимание, что для не очень больших интервалов времени $\frac{dC}{dt}$ можно заменить через $\frac{\Delta C}{\Delta t}$. Изменение концентрации сложного эфира (ΔC) пропорционально приросту титра $a_m - a_n$; средняя концентрация (C) сложного эфира, имеющаяся еще в интервале времени от t_m до t_n, равна арифметическому среднему концентрации в момент t_m (т. е. $A - a_m$) и в момент t_n (т. е. $A - a_n$), следовательно:

$$\frac{(A - a_m) + (A - a_n)}{2}$$

Постоянная для полунормального раствора соляной кислоты, к которому прибавлено 2,5 объемн. % метилацетата, при 25° равна 0,0032. Средние значения различных независимых рядов должны совпадать с точностью до 1%; для констант же, вычисленных из отдельных измерений в средних периодах реакции, где они получаются наиболее точными, допускается отклонение в среднем до 3%.

Если вычислить влияние ошибок титрования определенной величины (например 0,05 см³), так же как влияние ошибки в определении времени (напр. в 5 сек.) на относительную точность константы по методу, описанному в главе 1, и изобразить полученную зависимость для различных значений C_t или $A - a_t$, где C_t нужно выразить в процентах от общего количества C_0,— то окажется, что вначале относительно большее влияние оказывает ошибка в определении времени, а в конце — ошибка титрования.

Инверсия тростникового сахара. Растворением 20 г сахара, неотбеленного ультрамарином, в 100 см³ воды и тщательным фильтрованием приготовляют двадцатипроцентный, совершенно прозрачный раствор; если требуется сохранять его продолжительное время, лучше всего его простерилизовать получасовым нагреванием на паровой бане. Для этой цели очень удобно пользоваться бутылками Сокслета с автоматически действующим затвором (по типу Бунзеновского клапана), которые служат для сохранения молока для детей; нужно употреблять колбы несколько больших размеров (0,2—0,3 литра); перед употреблением их надо непременно пропарить.

Другой способ стерилизации, который оказывает лишь временное действие, состоит в прибавлении к раствору сахара некоторого количества камфоры, тимола или иодистой ртути.

10 см³ такого раствора, предварительно нагретого до температуры опыта (25°), смешивают с 10 см³ также подогретого нормального раствора кислоты (соляной, серной) в колбочке, емкостью в 20 см³, и немед-

ленно исследуют на вращение. Для этой цели надо сначала подогреть поляризационную трубку (например, изображенную на рис. 617, 618, стр. 761) до температуры опыта, наполнив обойму водой в 25° и подержав все целиком некоторое время в термостате. После этого трубку, в которой производится наблюдение, ополаскивают несколькими кубическими сантиметрами реагирующей смеси и затем наполняют всю эту трубку и часть трубки для наполнения реагирующей смесью. Наклоняя трубку и постукивая по ней, можно легко перевести пузырьки воздуха из трубки для наблюдения в трубку для наполнения. Жидкость остается в продолжение всего хода реакции в трубке для наблюдения; последняя только во время самого наблюдения вынимается из термостата, где ее подвешивают на двух проволочных крючках, так что трубка для наполнения выступает над уровнем жидкости бани. Перед наблюдением покровные стекла должны, разумеется, быть вытерты досуха. Пропускание воды через муфту трубки во время наблюдения при быстрой работе излишне. Вместо поляриметра можно с успехом употреблять с а х а р и м е т р (с применением ауэровской горелки в качестве источника света).

В первых стадиях инверсии процесс протекает настолько быстро, что при повторных установках получаются все меньшие и меньшие значения. Отсчет делают каждые 10 секунд и из трех или пяти отсчетов берется среднее, которое и принимают для момента среднего отсчета. От первого измерения, которым определяется начальная точка, до второго дают пройти примерно 30 минутам и затем измеряют через все большие и большие промежутки времени.

Производят 10—20 наблюдений за ходом инверсии и затем через промежуток времени в десять раз больший того, которое требуется для половинной инверсии, производят измерение конечного состояния. Если a_0, a_1, a_2.... суть отдельные отсчеты, где a_0 — первый, начиная с которого отсчитывается время, и если A — заключительный отсчет в градусах и в их десятых долях, то имеет место следующая зависимость:

$$\frac{\log (a_0 - A) - \log (a_n - A)}{t_n} = 0{,}4343 \cdot k$$

где a_n — есть один из отсчетов a_1, a_2.... и t_n — соответствующее время. При расчете надо обращать внимание на знак угла, который от положительных значений переходит через нуль к отрицательным.

Аналогично высказанным на стр. 608 соображениям можно и в этом случае пользоваться формулами:

$$\frac{\log (a_m - A) - \log (a_n - A)}{t_n - t_m} = 0{,}4343 \cdot k$$

а также

$$\frac{2 (a_n - a_m)}{(t_n - t_m) [(a_m - A) + (a_n - A)]} = k$$

Зависимость между a и t надо представить графически в прямоугольных координатах и выяснить влияние ошибок при определении a на величину констант для того, чтобы определить область, в которой измерения дают наилучшие значения констант.

Хлористоводородная кислота в нормальном растворе, смешанная указанным способом с равным объемом двадцатипроцентного раствора сахара, дает величину константы в 0,00472. Отдельные измерения дают при точной работе константы, отклоняющиеся в среднем не больше, чем на один процент, если температура поддерживается постоянной. При инверсии сахара, особенно в больших концентрациях, нужно точно следить за температурой, потому что инверсия имеет высокий температурный коэфициент.

Аналогичный опыт с уксусной кислотой протекает почти ровно в двести раз медленнее: первое более или менее годное измерение может быть проделано только лишь через 5—6 дней. Так как в таких случаях нельзя дождаться конечного состояния, то нужно соответствующее ему вращение вычислить по правилу, согласно которому на каждый градус правого вращения раствора тростникового сахара перед инверсией возникают (0,44—0,005 t) градусов левого вращения после полной инверсии, где t — есть температура. Следовательно, при 25° левое вращение достигает 0,315° на каждый градус первоначального правого вращения. Формула, правда, не идеально точна, однако ошибка незначительна и никогда не достигает одного процента от всей величины. При относительных определениях ее влияние нацело исчезает. [1]

Омыление этилацетата едким натром. По способу, данному на стр. 527, приготовляют приблизительно 0,1 н. раствор едкого натра, освобожденного от углекислоты, титр которого устанавливают по тетраоксалату калия или по янтарной кислоте. Отвесив и растворив в воде, приготовляют затем примерно $\frac{1}{60}$ н. раствор этилацетата. Смешивают по 50 см³ каждого из растворов, предварительно подогретых, и сильно взбалтывают, после чего сейчас же отбирают 10 см³ и быстро [2] титруют (примерно) $\frac{1}{100}$ н. соляной кислотой (с фенолфталеином). Сначала через три, позднее через пять, десять и т. д. минут производят повторно такие же титрования (всего восемь). От остатка отбирают пипеткой 10 см³ и нагревают, примерно, полчаса при 100° в хорошо закрытом сосуде. По охлаждении определяют заключительный титр,

---

[1] Относительно наблюдения над инверсией сахара при высоких температурах (100°), что необходимо в случае очень малых концентраций водородных ионов, см. Th. Paul, Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 745 (1916); Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 86 (1917); J. E. Trevor, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 320 (1892); W. A. Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 144 (1898); W. Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 504 (1896); при 25° W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **29**, 385 (1885); **31**, 310 (1885); ср. также J. Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 194 (1888). Относительно конструкции специального термостата для поляриметрических целей ср. L. Ramberg и J. F. Heuberger, Kemisk. Tidskr. **40**, 227 (1928) [реферат в Chem. Fabr. **2**, 294 (1929)]. Чтобы получить некоторую ориентацию относительно того, какое время нужно для работ, можно положить в основу следующие числа: константа скорости (минуты, логарифмы Бригга), отнесенные к концентрации водородных ионов 1, равняется для слабых растворов кислоты при 25° 0,00318 (Ostwald), при 48, 18° 0,0804 (Palmaer), при 100°—16—18 (Smith и Trevor). Об опытах с инверсией сахара при высоких концентрациях кислоты см. A. Hantzsch и A. Weissberger, Zeitschr. physik. Chem. **125**, 256 (1927).

[2] Можно работать медленнее, если отобранные пипеткой 100 см³ влить в избыток титрованной (не нагретой) соляной кислоты и избыток оттитровать едким натром.

который пропорционален избытку едкого натра над этилацетатом. Расчет производят по следующей формуле:

$$\frac{\log a_t + \log(a_0 - a_e) - \log a_0 - \log(a_t - a_e)}{a_e \cdot t} = 0{,}4343\,k$$

Здесь a означает титр реагирующей смеси, т. е. число кубических сантиметров соляной кислоты, которое требуется для нейтрализации взятого пипеткой количества смеси, а именно a_t — титр в момент t (считая с момента первого титрования), a_0 — начальный титр, a_e — конечный титр. Если требуется вычислить константу для каждого интервала времени отдельно (ср. стр. 608), то нужно пользоваться формулой:

$$\frac{\log a_n + \log(a_m - a_e) - \log a_m - \log(a_n - a_e)}{a_e \cdot (t_n - t_m)} = 0{,}4343\,k$$

или, приближенно:

$$\frac{a_m - a_n}{t_n - t_m} \cdot \frac{1}{\left(\frac{a_m + a_n}{2}\right)\left(\frac{a_m + a_n}{2} - a_e\right)} = k$$

Чтобы можно было эту константу сравнивать с другими измерениями, надо a выражать в определенных единицах концентрации (например, в граммэквивалентах в литре); для этой цели ее надо помножить на коэфициент $\frac{v}{N}$, где v — взятый пипеткой объем в см^3, N — титр соляной кислоты. В данном выше примере v был равен 10, $N = 0{,}01$, так что коэфициент получил значение 1000. В процессах, рассмотренных в примере 1 и 2, константа не зависит от единицы концентрации.

Относительно вычисления скорости омыления при избытке сложного эфира ср. Рейхер; [1] при эквивалентных количествах — Вардер; [2] при близких к эквивалентным количествах — Аррениус. [3]

Определение порядка реакции. Зависимость скорости реакции (G), т. е. уменьшения концентрации [4] реагирующих веществ в единицу времени, от имеющейся концентрации реагирующих веществ может быть во многих случаях более или менее точно выражена при помощи следующей формулы:

$$G = -\frac{dC}{dt} = k\,(C_A^p \times C_B^q \times \ldots)$$

где G обозначает скорость; C_A, C_B..... концентрации реагирующих веществ A, B.....; p, q..... положительные показатели степени (в большинстве случаев — целые числа); k — постоянную, так называемую «скоростную постоянную» или коэфициент скорости. Сумма показателей $p + q + \ldots = n$ есть так называемый порядок реакции, определение которого представляет значительный интерес, потому что

[1] Reicher, Lieb. Ann. **228**, 257 (1885).

[2] Warder, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1361 (1881).

[3] Arrhenius. Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 110 (1887); ср. также H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 129 (1909).

[4] Не «относительного» или «процентного» уменьшения концентрации!

он часто дает возможность заглянуть глубже в то, что мы называем «механизмом реакции».

Первый путь. Величинам p, q.... дают[1] пробные значения 1, 2 или 3 и наблюденные данные исследуют с точки зрения того, при каких значениях p, q..... коэфициент пропорциональности k точнее всего является постоянной. Проверка производится как по дифференциальной формуле:

$$(G=)-\frac{dC}{dt}=k\,(C_A^p\times C_B^q\times\ldots)$$

так и по интегральной:

$$\frac{f(C)}{t}=k$$

(где f — знак функции, а t — время).

Как в каждом ряде опытов, так и в различных рядах опытов, поставленных с различными начальными концентрациями, следует проследить, является ли коэфициент k постоянной величиной. Скорость G может быть определена приближенно, как изменение концентрации, деленное на соответствующую разность времени $\left[\pm\frac{C_m-C_n}{t_m-t_n}\right]$, если не брать слишком больших разностей времени и концентраций (ср. стр. 609).

Второй путь. Из всего наблюденного материала выбирают такие состояния (лучше всего графическим путем), при которых концентрации всех веществ, кроме одного (A), равны. Отношение скоростей

$$\frac{G_1}{G_2}\text{ тогда равно }\frac{C^p_{A_1}}{C^p_{A_2}}$$

откуда

$$p=\frac{\log G_1-\log G_2}{\log C_{A_1}-\log C_{A_2}}$$

Аналогичным образом определяются и другие показатели.

Можно также сравнивать такие два состояния, при которых все концентрации в одном случае в H раз больше, чем в другом. Порядок реакции $n=p+q\ldots$ тогда равен $\frac{\log G_1-\log G_2}{\log H}$. Часто является экспериментально более простым произвольно варьировать начальные концентрации по указанному выше способу и таким образом сравнивать начальные скорости.

Третий путь. Ставят два ряда опытов так, чтобы в одном ряде опытов все начальные концентрации были в H раз больше, чем в другом ряде, и сравнивают времена, которые требуются для того, чтобы протекла определенная часть общего процесса (например, чтобы исчезла одна треть или половина вещества, имеющегося в меньшей концентрации).

В реакциях первого порядка времена не зависят от H; в реакциях второго порядка — время обратно пропорционально H, в реакциях n-ного порядка оно обратно пропорционально H^{n-1}.

[1] Реакции порядка высшего, чем третий, до сих пор почти неизвестны.

Четвертый путь очень сходен со вторым. Все вещества, кроме одного (A), берутся в таком большом избытке (по меньшей мере в пятикратном) против A, что их концентрации в продолжение всего хода реакции могут считаться практически постоянными. Скорость зависит в таком случае только от концентрации A, и показатель степени p определяется (при поддерживаемой постоянной концентрации B, C...) по одному из вышеуказанных методов. Таким же образом находят q и т. д.

Часто продукты реакции вызывают нарушение нормального хода реакции тем, что на главную реакцию накладывается другая побочная реакция, или тем, что образующиеся продукты каталитически влияют на процесс, или, наконец, тем, что реакция в обратном направлении получает заметную скорость. В таких случаях можно выйти из затруднения различными способами. Первый путь не ведет к цели, три других — только в том случае, если сравниваются начальные стадии, где количества продуктов реакции еще незначительны. В некоторых случаях бывает также возможно выделить из реагирующей смеси вредные продукты реакции. Иногда, наоборот, удобнее заранее прибавлять такие большие количества продуктов реакции, что количества, образующиеся в результате реакциии, делаются исчезающе малыми. [1]

По теоретическим соображениям, Вант-Гофф принимает показатели степени p, q.. идентичными с молярными (стехиометрическими) коэфициентами веществ A, B и т. д. в химическом уравнении, представляющем процесс. Многочисленные отклонения от этого правила являются по большей части показателем того, что обычное химическое уравнение выражает процесс недостаточно полно, и что имеются быстро протекающие промежуточные реакции. [2]

Негомогенные системы в новейшее время часто были предметом изучения. В этом вопросе прежде всего нельзя упускать из виду, что решающее влияние имеют величина поверхности соприкосновения и состав

---

[1] См. H. v. Halban и A. Kirsch, Zeitschr. physik. Chem. **82**, 325 (1913).

[2] Подробности см. van 't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik; van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie **1**, 170; **3**, 116; Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2 Aufl.), **2** (2) 199; Nernst, Theoretische Chemie (8 Aufl.), 624; здесь же многочисленные литературные ссылки; см. особенно Mellor, Chemical Statics and Dynamics, London, 1904. Относительно обработки и интегрирования кинетических измерений в более сложных случаях см. Fuhrmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 89 (1889); Esson, Philos. Trans. **156**, 216 (1866); Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 177 (1899); Kistiakowsky, там же **27**, 252 (1898); Bodenstein, там же **29**, 147, 295, 315, 429, 665 (1899); Kühl, там же **44**, 385 (1903); Roebuck, Journ. physical. Chem. **6**, 365 (1902); **9**, 927 (1905); Brunner, Zeitsch. f. physik. Chem. **52**, 89 (1905); Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 60 (1904); Luther и Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 772 (1903); Biltz и Gahl, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 409 (1905); Mieli, Gazz. chim. ital. **36**, 1, 490 (1906); **37**, 11, 155, 636 (1907); Miller, Journ. physical. Chem. **11**, 9 (1907); de Lury, там же **11**, 47, 54 (1907); Bray, Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 463, 569, 731 (1906); Abel, там же **56**, 558 (1906); Kauffler, там же **55**, 502 (1906); Luther и Mc Dougall, там же **55**, 477 (1906); J. Hirniak, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 675 (1911); A. Lotka, Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 508 (1910); C. L. Jungius, Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 368 (1904). Об измерении скоростей реакций в токе газов см. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 665 (1899); Hunter, там же **53**, 441 (1903); Wegscheider, там же **35**, 577 (1900); Jellinek, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **35**, 577 (1906); Bodenstein и Wolgast, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 322 (1908); K. P. Bell, J. physical. Chem. **32**, 882 (1928).

веществ непосредственно у поверхности соприкосновения, а также интенсивность перемешивания. Поэтому особенно важным является знать эти факторы, стараться сделать их точно воспроизводимыми и получать их в продолжение опыта, по возможности, не изменяющимися или изменяющимися измеримым образом. Во всем остальном сюда относится то же, что было сказано в предыдущей главе.[1]

В последнее время все чаще производятся исследования течения во времени процессов в твердых гетерогенных системах.[2] Здесь мы имеем в основном три группы процессов: изменения в сплавах, для которых не всегда удается установить причину изменений измеряемых свойств во времени,[3] реакции между частями смеси в смесях кристаллических порошков[4] и, наконец, распад твердых соединений с выделением газа, или обратный процесс.[5] При реакциях последнего рода была также определена абсолютная скорость освобождающихся газовых молекул.[6]

Равновесия; гомогенные системы. К исследованию равновесий в газообразных и жидких однофазных системах приложимы те же общие соображения, которые приведены ранее относительно определения скоростей реакций. Вопрос сводится к определению концентраций веществ, принимающих участие в установлении равновесия.

Число неизвестных ограничено стехиометрическими соотношениями и может быть еще более ограничено соответствующим подбором исходных концентраций или осадком.[7] При разбавленных до известной степени растворах приближенная пригодность уравнения равновесия в не очень широких пределах может также привести к уменьшению числа неизвестных.

В остальном при определении концентрации можно руководствоваться соображениями, приведенными на стр. 596. Особенно осторожно нужно применять химические методы (стр. 597 и сл.).

---

[1] Примеры имеются, между прочим, у Stefan, Wien. Akad. Ber. **98** (1889); Boguski, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 558 (1887); Noyes и Cottle, там же **27**, 579 (1898); Bodenstein, там же **21**, 113 (1899); Rayman и Šulc, там же **21**, 481 (1896); Goldschmidt, там же **31**, 235 (1899); Bredig и его ученики, там же **37**, 223 (1901).

[2] О процессах в гомогенных твердых системах нет пока достаточно достоверных данных. Один случай такого рода имел место, повидимому, в исследовании W. Schmidt и E. Baier, Z. Krist. **68**, 477 (1928).

[3] См. W. Fränkel и L. Marx, Z. Metallk. **21**, 2 (1929). Относительно неметаллических систем см. W. Fränkel и W. Goez, Z. Metallk. **17**, 12 (1925); A. Sieverts и H. Theberath, Z. anorg. Ch. **144**, 60 (1925).

[4] См. сводную статью W. Jander, Z. angew. Ch. **41**, 73 (1928), в которой имеется также литературная сводка.

[5] См. A. Sieverts и H. Theberath, Z. physikal. Ch. **100**, 463, (1922); A. Sieverts, Z. physikal. Ch. **102**, 89 (1922); C. N. Hinshelwood и E. J. Bowen, Z. physikal. Ch. **101**, 504, (1922); B. Topley и J. Hume, Pr. Roy. Soc. London (A) **120**, 211 (1928); N. Centnerszwer с сотр., Z. physikal. Ch. **123**, 127 (1926); там же приведены прежние работы; S. Roginsky и E. Schulz, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 21 (1928); Chem. Ztrblt. **1929, I**, 967; А. Предводителев и A. Witt, Z. physikal. Ch. **132**, 47 (1928); H. Saito, Chem. Ztrblt. **1927, II**, 1457, где описаны также исследования с «термовесами» K. Honda [Chem. Ztrblt. **1921, II**, 281].

[6] А. Предводителев, Z. Physik **51**, 136 (1928).

[7] Это следует из связи гомогенных и гетерогенных равновесий. См. стр. 618.

Для газоообразных систем применимы, кроме выше описанных (стр. 598), еще следующие способы. Внезапное замораживание можно осуществить, пропуская смесь газов через прибор, состоящий в основном из широкого сосуда, примыкающего к узкой трубке. Первый поддерживается при той температуре, при которой желают определить равновесие, второй — при возможно более низкой. [1]

Следующий способ несколько схож с только что описанным: электрическим путем накаливают в газовой смеси проволоку. На поверхности последней устанавливается равновесие, соответствующее ее температуре. Рекомбинации не происходит даже на малом расстоянии от проволоки, так что через некоторое время во всем объеме устанавливается состав, соответствующий температуре поверхности нити. [2]

Если при желаемой температуре равновесие достигается слишком медленно, то о положении равновесия можно судить по скоростям обеих ведущих к равновесию реакций. [3]

При определении можно также использовать плотность и давление, если во время реакции наблюдается изменение числа молекул. [4]

Если есть возможность подобрать мембрану, проницаемую только для одной из составных частей, то для этой последней концентрация равновесия определяется непосредственно.[5]

Равновесия между атомами и молекулами элементов являются обособленными проблемами. Химические методы в данном случае результатов не дадут, и скорость установления равновесия оказывается настолько большой, что не помогает и внезапное вымораживание. В данном случае более пригодными оказываются определения плотности или, соответственно, давления. [6] Если определение последних связано с трудностями, то можно применить метод теплопроводности. [7] Далее можно воспользоваться методом истечения и статическим диффузионным методом. [8] Измеряя повышение давления при взрыве всту-

---

[1] См. W. Nernst и H. v. Wartenberg, Z. physikal. Ch. **56**, 534 (1906).

[2] J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **28**, 1387 (1906).

[3] См. W. Nernst, Z. anorg. Ch. **49**, 213 (1906). Против этого способа имеются веские возражения; см. ниже, стр. 617, прим. 5.

[4] E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24**, 454 (1885); **27**, 606 (1886); M. Bodenstein и M. Katayama, Z. Elektrochem. **15**, 244 (1909); G. Stark и M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **16**, 961 (1910); H. v. Wartenberg и T. A. Hengle in, Ber. Dtsch. chem. Ges, **55**, 1003 (1922). Теплопроводность также была использована для определения положения равновесия. См. W. Nernst, Boltzmann-Festschrift, **1904**, 904; C. Feliciani, Phil.-Ztg. **6**, 20 (1904); J. Langmuir, Z. Elektroch. **23**, 217 (1917); J. Am. Chem. Soc. **34**, 860 (1912); **37**, 417 (1914); см. также прим. 7.

[5] См. L. Löwenstein, Z. physikal. Ch. **54**, 707 (1906).

[6] G. Stark и M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **16**, 961 (1910); M. Bodenstein, Z. Elektroch. **22**, 338 (1916); M. Trautz и W. Stäckel, Z. anorg. Ch. **122**, 81 (1922); **123**, 276 (1922); F. A. Henglein, Z. anorg. Ch. **123**, 137 (1922); H. Braune и H. Ramstetter, Z. physikal. Ch. **102**, 480 (1922).

[7] W. Nernst, Boltzmann-Festschrift, **1904**, 904; J. Langmuir, Z. Elektrochem. **23**, 217 (1917); J. Am. Chem. Soc. **34**, 860 (1912); **37**, 417 (1914). Термические свойства также послужили для изучения равновесия обеих форм водорода в газовой фазе. См. K. F. Bonhoeffer и P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113 (1929); A. Eucken и K. Hiller, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 142 (1929).

[8] E. Wrede, Z. Physik **54**, 53 (1929); H. Weide и F. R. Bichowsky, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2529 (1926); F. R. Bichowsky и L. C. Copeland,

пающих в соединение газов, можно также притти к выводу о вероятном положении равновесия между молекулами и атомами.[1]

Для определения, в особенности очень малых, равновесных концентраций можно использовать поглощение света.[2]

Иногда представляется возможным определить равновесие, делая его частью сложного гетерогенного равновесия.[3]

Жидкие системы. Если равновесие устанавливается достаточно медленно, то можно пользоваться химическими и, прежде всего, объемно-аналитическими методами. (См. об этом выше то, что сказано в абзаце о скоростях реакций). В этих случаях можно также определить общую молярную концентрацию по понижению точки замерзания.[4]

Можно также использовать определение скоростей реакций, ведущих к установлению равновесия.[5]

Если, наоборот, равновесие устанавливается слишком быстро, то приходится пользоваться только физическими методами, при чем целесообразно разделить их на такие, которые могут применяться как для электролитных, так и неэлектролитных систем, и на такие, которые применимы только в случае ионного равновесия. К первой группе относится калориметрия и спектрофотометрия.[6]

Как уже указано выше, все методы, ведущие к определению «общих» свойств, как плотность, [7] теплота разбавления, [8] преломляющая способность, [9] приводят к заключениям, не всегда однозначным.

J. Am. Chem. Soc. **50**, 1315 (1928); Th. de Vries и W. A. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2488 (1925); **49**, 656 (1927). В приведенных работах рассмотрены не термические равновесия, а лишь стационарные состояния.

[1] K. Wohl и W. Kadow, Z. physikal. Ch. **118**, 460 (1925); там же приведена более старая литература.

[2] K. F. Bonhoeffer и H. Reichardt, Z. physikal. Ch. **140**, 75 (1929); J. Wyneken, Z. physikal. Ch. **136**, 146 (1928); **140**, 78 (1929) (резонансная кривая).

[3] См. ниже стр. 618.

[4] Jones с сотр., Am. Chem. J. **23**, 89, 512 (1900); **28**, 329 (1903); **31**, 303 (1904); Z. physikal. Ch. **46**, 244 (1903); **49**, 385 (1904); W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 182 (1901); W. Swietoslawski с сотр., Chem. Ztrblt. **1929**, 1, 1654; там же более старая литература.

[5] Здесь выявились до сих пор не объясненные противоречия: см. E. Baur, Z. physikal. Ch. **140**, 194 (1929).

[6] Küster, Ber. **31**, 1847 (1898); Hudson, Z. physikal. Ch. **44**, 487 (1903); **50**, 273 (1904); Lewis, там же **52**, 224 (1905); Donnan, там же **19**, 465 (1896); Jellett, Transact. Irish Acad. **25**, 371 (1875); Sidgwick и Moore, Z. physikal. Ch. **58**, 385 (1907); J. Hildebrand, Z. Elektrochem. **14**, 349 (1908); A. Thiel, A. Dassler, F. Wülfken, Fortschr. d. Chem. usw. (1924); J. Cundall, J. Chem. Soc. London, **1891**, 1076; H. v. Halban и L. Ebert, Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924); H. v. Halban и E. Zimpelmann, Z. physikal. Ch. **117**, 461 (1925); P. Job, C. r. **182**, 1621 (1926); S. Skraup и L. Freundlich, Lieb. Ann. **431**, 243 (1923); W. Stenström и H. Goldsmith, J. Physical. Chem. **30**, 1683 (1928).

[7] Koelichen, Z. physikal. Ch. **33**, 129 (1900); E. Brunner, Z. anorg. Ch. **38**, 350 (1904); F. Sauerwald, Z. Elektrochem. **29**, 85 (1923).

[8] W. Nernst и W. Orthmann, Z. physikal. Ch. **135**, 199 (1928); E. Lange и J. Monheim, Z. Elektrochem. **35**, 29 (1929).

[9] См. K. Fajans с сотр., Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427 (1928); здесь же приведена более старая литература.

Можно также определять гомогенные равновесия в жидкой фазе, связывая их с гетерогенными (определения растворимости).[1]

Часто применяется особый прием определения концентрации участвующих в равновесии веществ, заключающийся в определении распределения соответствующего вещества между данной системой, с одной стороны, и несмешивающейся с нею жидкостью — с другой. При летучих веществах используется для этого газовая фаза, т. е. производится определение парциального давления.[2]

Измерив скорость реакции, можно определить концентрацию соответствующего вещества, если это последнее принимает участие в реакции, которую можно проследить во времени (если известна скоростная постоянная). Предпосылкой для этого служит то обстоятельство, что установление первоначального равновесия (которое сдвигается вследствие израсходования соответствующего вещества) происходит настолько медленно, что по сравнению с течением вспомогательной реакции скорость его можно рассматривать как бесконечно малую. Если это не так, то можно измерять только начальную скорость.[3]

Определять концентрацию веществ, каталитически ускоряющих реакцию по известному закону, можно, измеряя скорость реакции. Этот метод до настоящего времени применялся почти исключительно к ионам,[4] но в основном может применяться и для молекул.[5]

При исследовании равновесия электролитов получаются иные соотношения, так как принятое ранее допущение простой связи (например, пропорциональности) между концентрацией и измеряемыми величинами в данном случае не соответствует действительности. Лишь немногие свойства, повидимому, свободны от этих усложнений — по крайней мере при не очень высоких концентрациях ионов, — и прежде всего поглощение света[6] и каталитическая активность.[7]

Из всех других свойств верное положение равновесия выводится непосредственно лишь при малых концентрациях ионов, т. е. при слабых

---

[1] R. Behrend, Z. physikal. Ch. **10**, 265 (1892); O. Dimroth с сотр., Lieb. Ann. **438**, 67 (1924); здесь же приведены более старые работы.

[2] Skraup, Monatsh. Ch. **15**, 775 (1894); Hantzsch и Sebaldt, Z. physikal. Ch. **30**, 258 (1899); Hantzsch и v. Vagt, **38**, 705 (1901); Drucker, там же **49**, 463 (1904); Rothmund и Drucker, там же **49**, 827 (1902); Calvert там же, **38**, 513 (1901); Skirrow, там же **37**, 84 (1901); Morse, там же **41**, 709 (1902); Abegg-Sherrill, там же **43**, 734 (1903); Sand и Breest, там же **59**, 428 (1907). Сопоставление коэфициентов распределения — см. у Landolt-Börnstein; о применении этого принципа — см. L. Ebert, Naturw. **13**, 393 (1925); K. Fajans, Z. Elekrochem. **32**, 209 (1927); K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **134**, 33 (1928).

[3] H. Ley, Z. physikal. Ch. **30**, 193 (1899); H. v. Halban и W. Hecht, Z. Elektrochem. **24**, 65 (1918).

[4] См. выше, стр. 607 и сл.

[5] Случай применения к неэлектролиту описан F. Feigl и E. Chargoff, Z. anal. Ch. **74**, 376 (1928).

[6] A. Hantzsch. Z. physikal. Ch. **72**, 366 (1910); N. Bjerrum, Danske Selsk. Skr. (7), **4**, 1 (1906); Z. anorg. Ch. **63**, 140 (1909); H. v. Halban и L. Ebert, Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924); H. v. Halban, Z. Elektrochem. **34**, 489 (1928); Réunion int. de chim. physique **1928**, 64.

[7] См. N. Bjerrum, Z. Elektrochem. **24**, 321 (1918); относительно отклонений при повышенных концентрациях см. A. Hantzsch и Weissberger, Z. physikal. Ch. **125**, 256 (1927); G. Grube и G. Schmid, Z. physikal. Ch. **119**, 19 (1926); J. N. Brönsted и C. Grove, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1494 (1930).

электролитах. Использованы могут быть, кроме упомянутых выше, также следующие применяемые и для неэлектролитов свойства: проводимость, числа переноса, э. д. с., понижение растворимости.[1]

Для определения малых концентраций водородных или гидроксильных ионов, — т. е. для определения равновесия диссоциации слабых кислот и оснований, а также гидролитического равновесия,— оказалось весьма целесообразным применение индикаторов в методически различных формах.[2]

Гомогенные равновесия в твердых системах обнаружены и исследованы лишь в самое последнее время.[3]

Гетерогенные системы. Здесь прежде всего приходится иметь дело с равновесиями между твердыми и газообразными фазами. Большое число таких систем исследовано статическими и динамическими методами. В основном, что касается техники эксперимента, можно сослаться на описание способов определения упругости паров.[4] Среднее положение между статическими и динамическими методами занимает в известной степени «компенсационный метод» — нулевой способ, при котором термическое расширение газа исключается благодаря применению дифференциального манометра.[5] Несколько иные соотношения, по сравнению с простыми равновесиями диссоциации, получаются при реакциях двойного обмена.[6]

Сложные равновесия, в которых участвуют твердые фазы и газовая фаза, могут быть также использованы для определения положений равновесия в последней, а также отдельных гетерогенных частичных равновесий.[7]

Равновесие между твердыми фазами и газовой может быть также определено помощью прибавления жидкой фазы.[8]

Равновесия между различными ступенями гидратации (сольватации) можно изменять — и при том самым удобным образом — в присутствии соответствующей жидкости путем определения перелома кривой, выражающей зависимость состава жидкой фазы от температуры. Для этого можно воспользоваться любым свойством, зависящим от состава жидкой

---

[1] См. соответствующие разделы этой книги.

[2] См. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2 Aufl. Berlin (1927).

[3] C. Tubandt и H. Reinhold, Z. physikal. Ch. **140**, 291 (1929).

[4] См. гл. 9. L. L. Hirst и A. R. Olson определили очень малую упругость Hg над амальгамой по поглощению света [Physikal. Ber. **1930**, 695].

[5] См. N. Centnerszwer и J. Krustinson, Z. physikal. Ch. **124**, 225 (1926); G. Hantke, Z. angew. Ch. **39**, 1065 (1926); о влиянии величины зерен на давление диссоциации см. N. Centnerszwer и J. Krustinson, Z. physikal. Ch. **132**, 185 (1928).

[6] См. K. Jellinek и G. v. Podjaski, Z. anorg. Ch. **171**, 261, 271 (1928). Об измерении таких равновесий при очень высоких температурах см. H. C. Prescott и W. B. Hincke, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2744 (1927).

[7] Примеры см. O. Sackur, Die chemische Affinität und ihre Messung, Braunschweig, 1908; E. D. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **44**, 975 (1922); E. D. Eastman и P. Robinson, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1106 (1928); K. Hofmann, Z. Elektrochem. **31**, 172 (1925); M. van Liempt, Z. anorg. Ch. **120**, 267 (1923); V. Falcke и R. Schenck, Z. Elektrochem. **34**, 393 (1928); G. Meyer и F. E. C. Scheffer Rec. Trav. chim. **47**, 401 (1928) и мн. др.

[8] H. W. Foote и S. R. Scholes, J. Am. Chem. Soc. **33**, 309 (1911).

фазы (химический анализ, плотность, поглощение света, проводимость, вязкость и т. д.).

Равновесия между твердыми и жидкими фазами частично были рассмотрены в главе «Растворимость». [1] Если речь идет о полной диаграмме состояний — в особенности при высокой температуре, — то на первый план выступают «термический анализ» и микрофотографическое исследование. [2]

Для определения точек превращения применяются: определения изменений объема (дилатометрия), [3] упругости паров, [4] растворимости, [4] кривых охлаждения и нагревания. [5]

Среднее положение между равновесиями в гомогенных и гетерогенных системах занимают равновесия на поверхностях — капиллярные равновесия. [6]

Глава 21

Рентгенография твердых тел

В этом отделе описываются экспериментальные методы исследования, основанные на измерении интенсивности и направления диффракционных лучей, исходящих из объекта, освещаемого рентгеновскими лучами. Кроме того имеется еще и область исследования, разрабатываемая преимущественно физиками, в которой исследуемое вещество используется в качестве антикатода и вследствие этого возбуждается к испусканию характеристических лучей, не зависящих от структуры и химического состояния излучающего элемента. Для успешного рентгеновского анализа необходимо, чтоб предварительно было проведено наиболее полное химическое исследование объекта.

---

[1] См. выше, гл. 11.

[2] Подробные сведения в специальных монографиях: C. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig (1904); G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig, 1924; Г. Тамман, Металлография (русск. перев. НХТИ, 1931, под ред. акад. А. И. Каблукова); F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde, Berlin, 1929; R. Kremann, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, Stuttgart, 1909; van 't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig, 1896; W. Ostvald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 2, III, Leipzig; A. Findleay, Einführung in die Phasenlehre, 2 Aufl. Leipzig 1925 (есть русский перевод); W. Guertler, Metallographie, München (1909).

[3] Reichert, Z. Krist. **8**, 593 (1894); E. Cohen и H. L. Bredée, Z. physikal. Ch. **140**, 199, 391 (1929).

[4] См. соответствующие разделы этой книги.

[5] При этом рекомендуется, в виду больших искажений, передвигать кристаллы в жидкости по возможности равного удельного веса. См. R. G. Early и F. M. Lowry, J. Chem. Soc. London **115**, 1387 (1919).

[6] О теории и методике см. Freundlich, Z. physikal. Ch. **57**, 385 (1906); Travers, Pr. Roy. Soc. London, **78**, (A), 9; Mc Bain, J. Chem. Soc. London **91**, 1683 (1907); Z. physikal. Ch. **68**, 471 (1909); Davis, J. Chem. Soc., London **91**, 1666 (1907); кроме того, в особенности, капитальный труд Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1930. О равновесиях в системах с развитой поверхностью см. N. v. Raschevsky, Z. Physik **53**, 107 (1929).

В дальнейшем описываются методы и приборы для получения рентгеновских лучей, а также методы и приборы для исследования с помощью рентгеновских лучей, классифицируемые по роду исследуемых тел и по тем целям, которые физико-химик преследует в своем исследовании.

I. Получение рентгеновских лучей

Установка высокого напряжения. Для рентгеноструктурных исследований требуются длительные экспозиции при больших силах тока, поэтому для получения рентгеновских лучей применяются специальные установки, удовлетворяющие этим требованиям. Длительная нагрузка в 30—40 мА при 70—80 kV не должна перегружать аппаратуру. Этим условиям удовлетворяют только трансформаторы

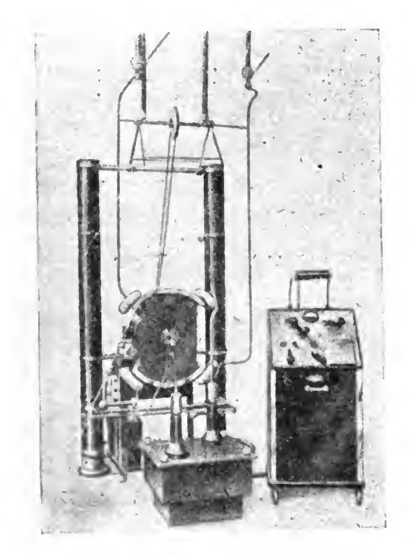


Рис. 532. Механический выпрямитель.

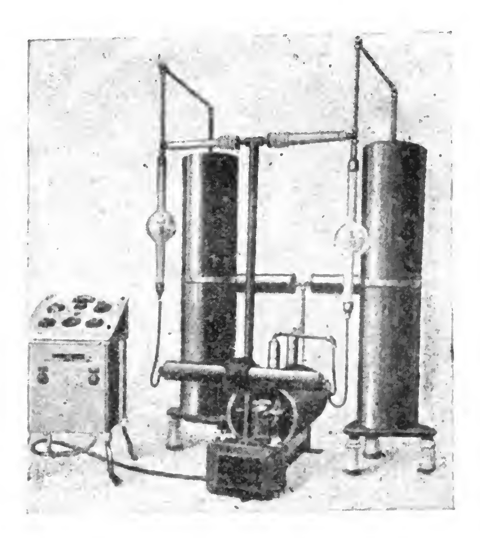


Рис. 533. Инструментарий «Стабиливольт».

с замкнутым железным сердечником. Рентгеновские трубки могут питаться также и от индукторов, но, вследствие малой мощности последних, экспозиции при структурных исследованиях будут чрезвычайно длительными. В виду этого при повышенных требованиях приходится пользоваться только трансформаторами.

Полученный в трансформаторе переменный ток высокого напряжения должен быть выпрямлен, так как обратный ток вызывает в ионных трубках распыление антикатода, и следовательно трубка быстро приходит в негодность. Выпрямление переменного тока достигается с помощью изображенного на рис. 532 механического выпрямителя или кенотрона. Схема включения при выпрямлении кенотронами видна на рис. 533.

Механический выпрямитель состоит из вращающегося синхронно с генератором переменного тока диска из изолирующего материала, снабженного по окружности двумя диаметрально противоположными металлическими сегментами. Механизм выпрямления легко понятен

из рис. 534. Выпрямленные импульсы тока изображаются кривой *B*. При работе механического выпрямителя возникают искры размыкания, вызывающие в электрической сети колебания, достигающие такой силы, что нарушается работа соседних электрических аппаратов; так, например, вблизи установки с механическим выпрямителем не возможен прием широковещательных станций.

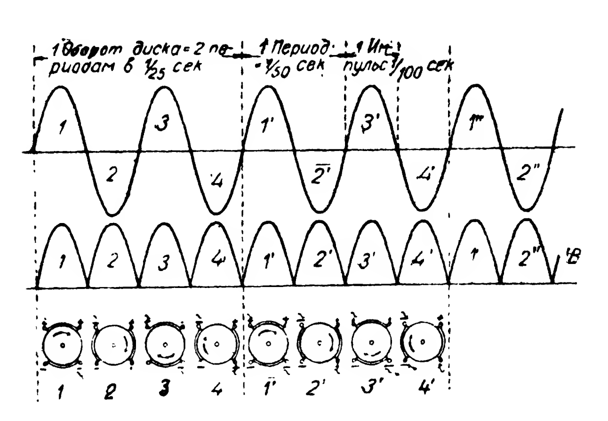


Рис. 534. Механизм выпрямления тока.

Трудно устранимые электрические колебания, вызываемые искрами размыкания выпрямителя, удается частично избежать при выпрямлении кенотронами. Принцип действия кенотрона основан на том, что электроны вырываются с поверхности накаливаемой спирали только тогда, когда она соединена с отрицательным полюсом. Использование обеих полуволн переменного тока возможно только при выпрямлении с помощью сочетания из нескольких кенотронов. Обычно применяемая схема включения Греца изображена на рис. 535. Если *A* — положительный полюс, а *B* — отрицательный, то электроны побегут от *B* через кенотрон V_4, рентгеновскую трубку и кенотрон V_1 к *A*. При изменении направления тока в трансформаторе электроны побегут от *A* через кенотрон V_3, рентгеновскую трубку и кенотрон V_2 к *B*. Преимущества выпрямления кенотронами ослабляются большой их стоимостью и дороговизною эксплоатации, при чем первая определяется не только ценой самих кенотронов, но повышается за счет необходимых трансформаторов накала. Кроме того срок службы кенотронов ограничен. [1]

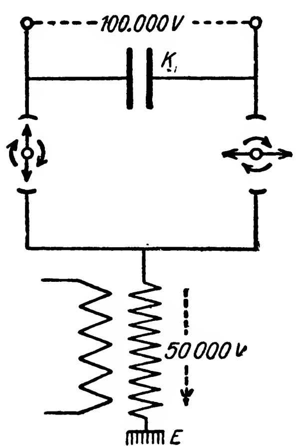
Рис. 535. Схема включения Греца [с кенотронами] с использованием обеих полуволн.

Получение более высоких напряжений достигается особыми схемами включения, из которых наиболее известны схема Делона и схема Грей-

[1] Тем не менее, за последние годы, в силу недостатков механических выпрямителей, они совершенно вытеснены кенотронами, которые за последнее время стали доступными и по цене. *Ред.*

нахера. Схема включения по Делону[1] изображена на рис. 536. Удвоение напряжения трансформатора достигается тем, что два взаимно смещенные на 90° выпрямляющих диска S_1 и S_2 заряжают обкладки конденсатора на +50 000 и —50 000 вольт.

Такой же результат получается в схеме Грейнахера[2] с помощью кенотронов (рис. 537). Верхний полюс трансформатора T заземлен. Различно направленные импульсы тока так распределяются кенотронами между конденсаторами, что все положительные заряды попадают на нижнюю обкладку конденсатора K_1, а все отрицательные — на нижнюю обкладку конденсатора K_2. Тогда между катодом и анодом рентгеновской трубки возникает разность потенциалов в 100 000 вольт.



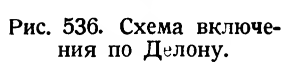


Рис. 536. Схема включения по Делону.

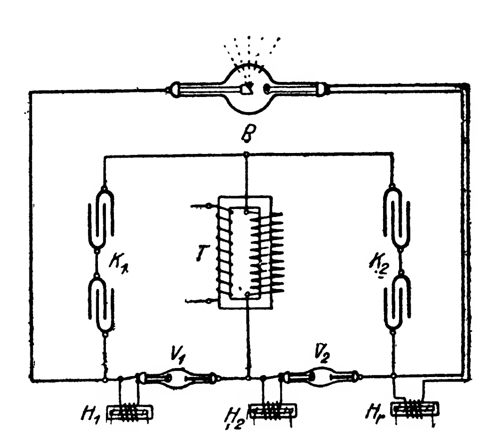


Рис. 537. Схема включения по Грейнахеру.

Полученные с помощью описанных выше схем кривые напряжения образовались из синусоидальной кривой, отрицательные части которой перекинуты на положительную сторону. Вследствие этого возникает пульсирующий постоянный ток, сильные колебания которого могут быть дополнительно выровнены включением по схеме Иона.[3] Таким образом удается избежать падения напряжения на трубке ниже напряжения возбуждения характеристического излучения и достигнуть лучшего использования затраченной энергии.

Кривые время - напряжение для каждого вида аппаратуры отличаются характерными особенностями. Для структурного исследования достаточно знать достигаемое максимальное напряжение. Для определения эффективного напряжения служит вольтметр переменного тока, включенный параллельно первичной обмотке трансформатора. Максимальное напряжение определяется длиной искры между полюсами включенного параллельно к рентгеновской трубке искрового разряд-

[1] Bl. Soc. Electriciens **1910**, 613. Elektrotechn. Z. 1179 (**1912**); Герм. пат. 225 399.

[2] Greinacher, Verh. Dtsch. physikal. Ges. 320 (1914); Lichtenstein, Elektrotechn. Z. 432 (1913); 1009 (1914).

[3] Jona, Z. techn. Physik **5**, 405 (1924).

ника. При этом необходимо, чтобы аппарат работал с выпрямителем; при этом рекомендуются искровые разрядники с шарами или с шаровыми сегментами и большого радиуса.

ТАБЛИЦА 4

Длина искрового промежутка для разрядников с остриями или шаровидными электродами [1]

Длина искрового промежутка в мм

Киловольты		Наиболее короткая длина волны в Å (1 Å=10^{-8} см)	Длина искры между остриями (примерно)	Длина искры между шаровыми электродами 100 мм ∅
Максим. напряжение (индуктор или трансформатор)	Эффективное напряжение для кривой синусоидальн. формы (трансформатор)			
30	20	0,413	25	9,5
50	35	0,248	51	16,5
65	45	0,191	76	22
77	55	0,161	102	27
90	64	0,138	127	33
102	73	0,121	152	38
113	80	0,109	178	44
125	87	0,099	206	50
136	95	0,091	228	56
148	104	0,084	254	65
160	113	0,078	279	74
175	123	0,071	305	87
188	132	0,066	331	98
200	140	0,062	356	112
213	150	0,058	381	130
227	159	0,055	406	153
240	169	0,052	433	177
253	178	0,049	458	
266	188	0,047	483	
280	197	0,044	508	Для больших промежутков не точно
295	206	0,042	534	
306	215	0,041	559	
320	225	0,039	584	
334	235	0,037	599	

О влиянии приложенного к трубке напряжения на распределение интенсивности в рентгеновском спектре см. стр. 631.

Из всех разнообразных типов рентгеновских аппаратов нами были указаны только два (рис. 532 и 533), представляющие универсальные установки, удовлетворяющие требованиям больших лабораторий. Однако строятся также и установки (генераторы) высокого напряжения, предназначенные для определенных целей и занимающие немного места, например, изображенный на рис. 538 (фирма Сименс-Рейнигер-Фейфа). Трубка монтируется непосредственно на трансформатор, находящийся в столе, и к трубке могут быть приставлены различные камеры. Американская установка по Дэви, [2] сконструированная по тому же принципу, позволяет одновременно ставить 15 камер Дебая. Аппарат Сименс-Рейнигер-Фейфа дает 30 мА при 90 кV в течение любого времени.

[1] По данным фирмы Кох и Штерцель.

[2] D a v e y, General Electr. Revue, Schenectady 565 (1922).

Рентгеновские трубки. Для исследования кристаллов рентгеновскими лучами употребляются два различных типа трубок: технические трубки и открытые, работающие на вакуумном насосе. Технические трубки — стеклянные, откачиваются на фабрике и там же запаиваются. Их делают и ионными и электронными. Запаянные ионные трубки для структурного анализа теперь не употребляются вследствие их неприятной способности повышать свою жесткость. Электронные трубки в последнее время настолько усовершенствованы, что достигают мощности открытых трубок, работающих на насосе. Эти последние очень удобны для лабораторных работ, так как их собирают из металлических, фарфоровых и стеклянных частей и снабжают антикатодами из любого материала. Остающиеся в местах соединений небольшие течи не опасны, в виду непрерывной откачки. При заземлении металлического корпуса трубки вместе с одним из электродов (обычно антикатодом) работа с трубкой делается вполне безопасной, и камеры можно ставить в непосредственной близости к окошкам. Трубки, работающие на насосе, бывают ионные и электронные. Ионные трубки имеют то преимущество, что могут работать при вакууме 10^{-3} мм, в то время как трубки с накаливаемой спиралью требуют весьма высокого вакуума. Особенно трудно установить вакуум в металлических электронных трубках, так как при откачке металлы выделяют много газа. Если металлические части долгое время будут находиться под нормальным давлением, то при последующем нагревании при работе они выделяют столько газа, что создается впечатление о наличии в трубке течи. Малейшие же количества уплотняющих материалов, например, пицеина или рамзаевской смазки, попадающие в трубку, вызывают нарушения вакуума.

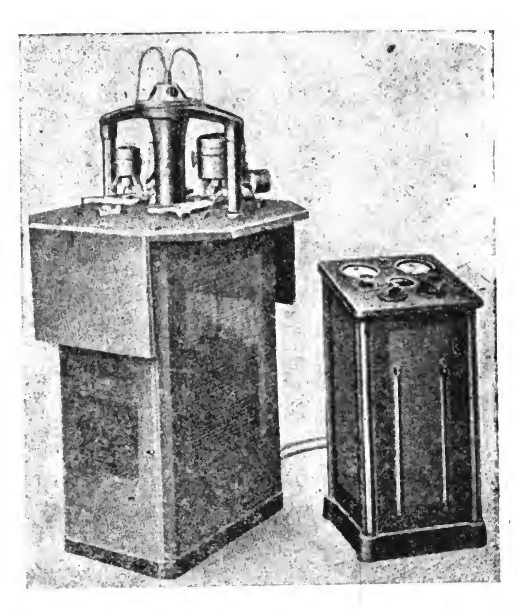


Рис. 538. Установка для рентгено-структурного и спектрального анализа фирмы Сименс-Рейнигер-Фейфа.

В ионных трубках антикатод даже при большой нагрузке свободен от металлического налета, в то время как в электронных трубках накаливаемая вольфрамовая спираль распыляется и осаждается на антикатоде, так что к характеристическому спектру материала антикатода прибавляются линии L-серии излучения вольфрама.

К недостаткам ионных трубок относится то, что установление определенных напряжений выше 50 kV — весьма ненадежно. При этом появляются положительные лучи, которые начинают переносить заряды наряду с электронами, так что только часть измеренного тока идет на получение рентгеновских лучей, в то время как другая значительная

часть идет на разогревание и разрушение катода. Вообще электронные трубки, благодаря современным защитным приспособлениям у катода, при всех напряжениях имеют фокус постоянный по форме и размерам, в то время как величина фокуса в ионных трубках сильно меняется в зависимости от напряжения. Поэтому в ионных трубках очень трудно добиться больших плотностей тока на антикатоде.

В последующем будут описаны некоторые из наиболее распространенных типов трубок.

Трубка Лилиенфельда (рис. 539) — первая хорошо сконструированная электронная трубка, которая без ущерба выдерживает длительную и большую нагрузку. Она отличается от остальных трубок тем, что электроны, переносящие ток, образуются на спирали не в самом катоде, а в особой области трубки. От спирали *G* они проходят через вызываемое зондом *S* слабое поле к просверленному катоду, приобретают характерный для определенной жесткости лучей ускоряющий потенциал и при различных напряжениях попадают на один и тот же круглый фокус антикатода. Потенциалы *G*, *S* и *K* берутся от включенного по схеме потенциометра сопротивления высокого напряжения. [1]

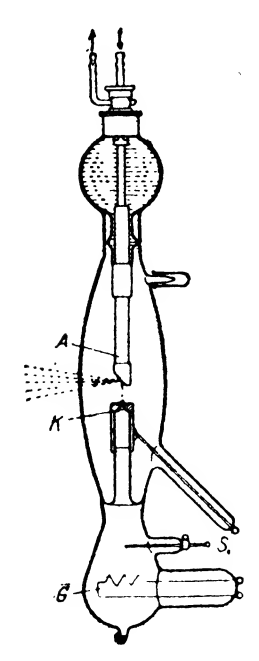


Рис. 539. Трубка Лилиенфельда.

Трубки Кулиджа отличаются простой конструкцией и за последнее время настолько усовершенствованы, что допускают почти те же нагрузки, что и трубки Лилиенфельда. На рис. 540 a—d представлены некоторые типы современных трубок Кулиджа. Упрощение заключается в том, что спираль, служащая для испускания электронов, вделана непосредственно в молибденовый колпачок, служащий катодом, форма которого подобрана с таким расчетом, что электронный пучок образует на антикатоде резко ограниченный фокус. Трубки фирмы Мюллера в Гамбурге имеют линейчатый фокус или крестовидный для того, чтобы можно было одновременно получить несколько рентгенограмм. Внешняя форма трубки зависит от способа охлаждения и длины волны получаемых лучей. Рис. 540a изображает трубку, изготовленную A. E. G., антикатод которой охлаждается тепловым излучением. Вольфрамовый антикатод при работе раскаляется до-бела, и поэтому приходится брать стеклянные баллоны больших размеров. Трубки Кулиджа с водяным охлаждением изображены на рис. 540 *b—d*.

Для структурных исследований с помощью монохроматических лучей употребляются трубки с впаянными окошками из линдемановского литиево-бористого стекла, которое пропускает еще с достаточной интенсивностью лучи с длиной волны в 2Å.

Большое преимущество технических трубок в том, что ими можно

---

[1] В настоящее время трубка Лилиенфельда совершенно вытеснена трубками Кулиджа.

пользоваться без вспомогательных приспособлений, но они не годятся для спектральных измерений, так как при этом приходится менять материал антикатода. Употребляющиеся для этой цели трубки делаются обычно из металла, в который впаивается на пицеине фарфоровый или стеклянный изолятор. Места

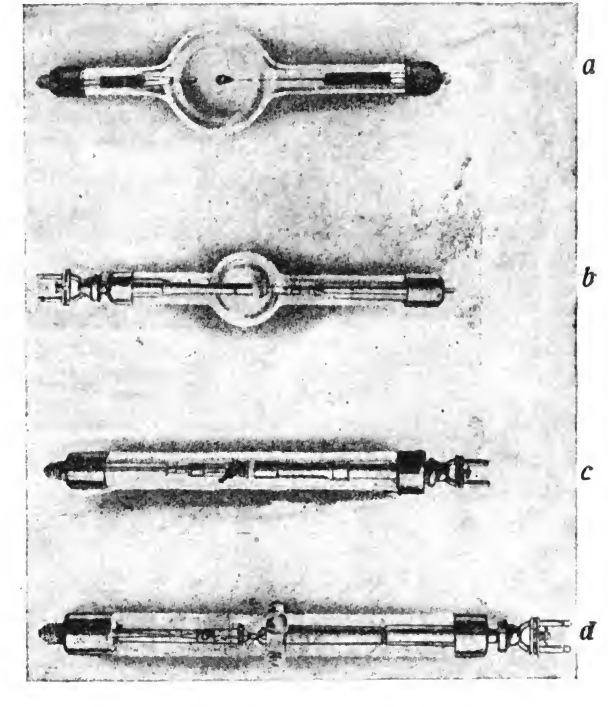


Рис. 540. Трубки Кулиджа.

спая требуют длительной откачки, и работа с такой трубкой предполагает предварительное знакомство с вакуумной техникой. Здесь можно только указать на обширную специальную литературу.[1]

Рис. 541. Металлическая ионная трубка Зигбана-Гаддинга.

Наиболее употребительной в лабораториях (особенно в технических) является м е т а л л и ч е с к а я и о н н а я т р у б к а Зигбана, описанная Гаддингом.[2] Она применима и для структурных и для спектральных исследований: для этого фирма Карл Лейсс делает трубки с вертикальным и горизонтальным антикатодом. Модель, сконструированная Лейссом,[3] изображена в разрезе на рисунке 541.

---

[1] A. G ö t z, Physik und Technik des Hochvakuums. Slg. Vieweg. 64 (1922); A. S c h l e e d e, Hochvakuumtechnik im Handb. der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie; v. T i e d e u. R i c h t e r, 2 (1925); S. D u s h m a n. High vacuum. пер B e r t h o l d u. R e i m a n n, Berlin 1926; v. A n g e r e r, Technik des Experiments, Hdb. d. Experimentalphysik I (1928); Д ю п у а й е. Техника высокого вакуума.

[2] A. H a d d i n g, Physikal. Z. 3, 369 (1920).

[3] C. L e i s s., Physikal. Z. 41, 395 (1927).

16*

Трубка состоит из фарфорового изолятора *P*, который таким образом охватывает охлаждаемый водой катод, чтобы при неожиданном прорыве газов между стенкой трубки и катодом не могла образоваться дуга. Фарфоровый изолятор припаян к металлическому кожуху на пицеине, и это место спая охлаждается проточной водой (*K*). Этим устраняется возможность размягчения пицеина при работе. Равным образом охлаждаемый водой отросток *S* имеет два конических отверстия для антикатода и 3 отверстия в 4—6 мм для выхода лучей. Вертикальный антикатод употребляется для структурных, горизонтальный — для спектральных исследований. Четыре скошенных конца антикатода покрыты различным материалом и могут быть сменены простым вращением без нарушения работы трубки. Коническое отверстие бездействующего антикатода герметически закрывается пришлифованной пробкой. Применяемая для уплотнения смазка Рамзая не должна заходить дальше половины шлифа, так как иначе высокомолекулярные пары смазки попадут внутрь трубки и ионными ударами начнут разрушать катод. При креплении пицеином надо принимать те же предосторожности. Радиус кривизны катода выбирается так, чтобы центр его отстоял примерно на 20 мм от антикатода. Точное установление фокуса достигается последующим поднятием или опусканием катода. Окошки *F* закрываются алюминиевой фольгой толщиной от 0,007 до 0,015 мм. Лучше всего прикреплять их так: фольгу приклеивают на совсем тонкое кольцо из пицеина и прижимают его подогретой гайкой. Для предохранения от пробоя искрами высокой частоты, возникающими при употреблении механического выпрямителя, окошки покрывают тонким слоем цапонового лака. Для длинноволновых лучей употребляют окошки 0,1—0,2 мм из бериллиевой фольги, пропускающей с достаточной интенсивностью TiK_{α}-излучение ($\lambda = 2{,}75$ Å). Трубка, выпускаемая Лейссом, выдерживает без вреда длительную нагрузку в 20 mA и 100 kV (40 mA и 50 kV). Новая трубка длительно выделяет газ, вследствие чего вакуум надолго портится. После того как металлические части обезгазятся, вакуум во время работы улучшается и проводимость трубки падает. Поэтому надо ставить регенераторы. Из них при пользовании сильным насосом наиболее удобным является вытянутая в нить стеклянная трубочка с обломанным концом. Хорошо действующие регенераторы описаны Шлееде и Ганцковым [1] и Марком. [2] Вместо катода можно поставить, как в трубках Кулиджа, накаливаемую спираль и работать как с этими последними. Недостатком такого приспособления является непостоянный и часто весьма непродолжительный срок службы спирали, вследствие неизбежного присутствия остатков газа.

Большие нагрузки и соответственно больший эффект, особенно для спектроскопических целей, дают металлические электронные трубки, сконструированные Зигбаном. На рис. 542 и 543 показаны два наиболее известных типа зигбановских трубок. На рис. 542 изображена электронная трубка с точечным фокусом, величина которого может меняться с помощью передвигающейся бленды (диафрагмы) *B*. Все металлические

[1] Schleede и Gantzkow, Z. Physik **15**, 188 (1923).

[2] H. Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Hdb. d. angew. physikal. Chemie **14**, 87 и сл. (1926).

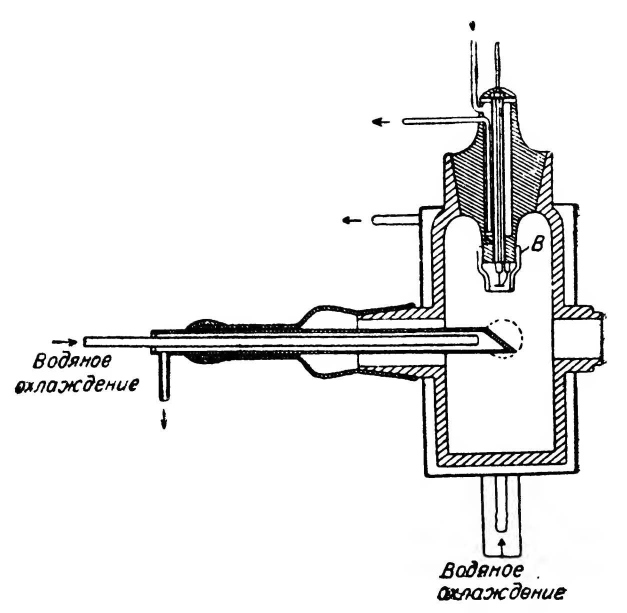


Рис. 542.

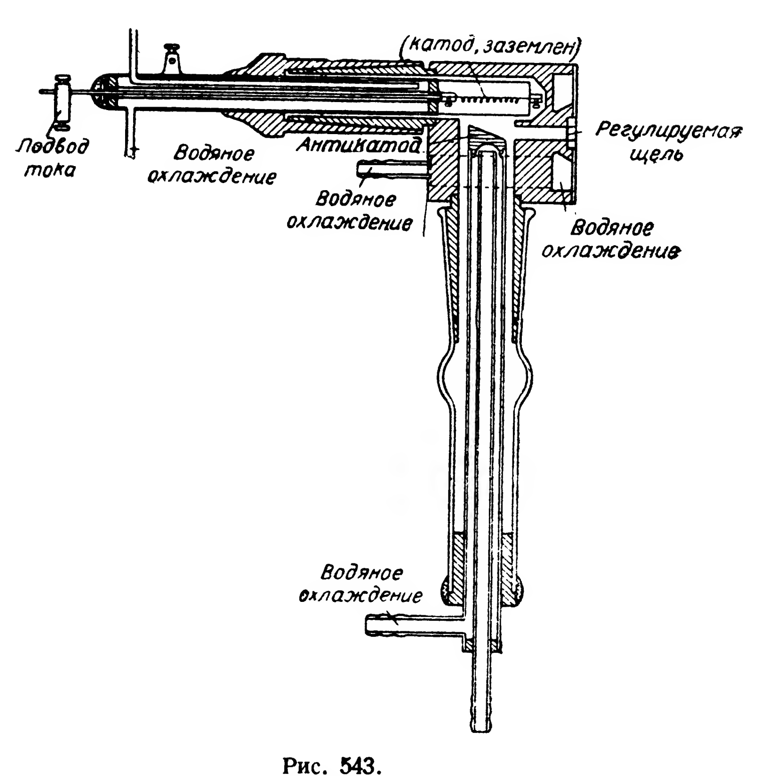


Рис. 543.

Рис. 542—543. Металлические ионные трубки Зигбана.

части снабжены охлаждением, так что трубка без труда выдерживает большие нагрузки. При сборке трубки надо следить за тем, чтобы малейшие частицы жира (например, следы от пальцев) были удалены с металлических частей, так как они весьма затрудняют установление высокого вакуума.

Для спектрального анализа больше подходит трубка с линейным фокусом, изображенная на рис. 543.

Бауэрсом [1] описана универсальная трубка специальной конструкции, выпускаемая фирмой Филлипс с отдельными частями, приспособленными как для электронной, так и ионной работы. Трубка скомбинирована из металла и стекла, но без спаев на замазке; благодаря применению хромистой стали, имеющей коэффициент расширения одинаковый со стеклом, металлические и стеклянные части свариваются вместе. Трубка свинчивается и быстро обезгаживается включением тока при выключенном охлаждении. Различные схемы включения трубки изображены на рис. 544—546 (взято из каталога лаборатории Зеемана в Фрейбурге). Трубка допускает большие нагрузки. Когда охлаждаемый металлический корпус заземлен, то она выдерживает напряжения до 180 000 вольт. Трансформатор высокого напряжения должен быть при этом заземлен по средине, а не одним из полюсов, как это обычно принято. Если работают при более низких напряжениях (до 90 000 вольт), то металлический корпус соединяют с одним из электродов. Рис. 544 и 545 изображают собранные части для электронной трубки, рис. 546 — для ионной.

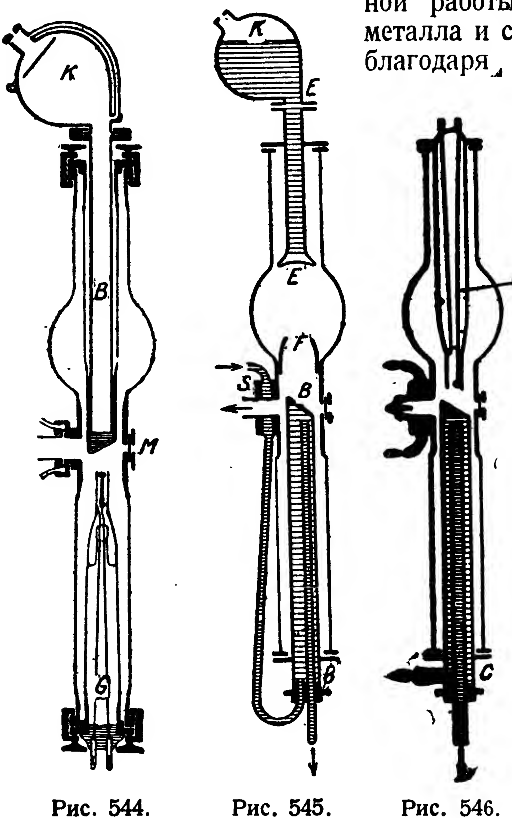


Рис. 544. Рис. 545. Рис. 546.

Универсальные трубки Бауэрса.

Металлическая электронная трубка без спаев на замазке и без шлифов описана Оттом [2] (рис. 547). Металлические части свинчиваются и уплотняются свинцовыми кольцами. Таким образом отдельные части могут быть быстро сменены. Обезгаживание ведется так же, как и в трубке Филлипса.

---

[1] Bouwers, Physica 14, 410 (1923).
[2] H. Ott, Phys. Z. 27, 598 (1926),

Спектральный состав рентгеновских лучей. Для описанных ниже методов исследования необходим соответствующий подбор спектров рентгеновских лучей. Для снимков по методу Лауэ необходим первичный пучок, охватывающий широкую область длин волн равномерной интенсивности. Для этого используют так называемый спектр торможения. Коротковолновая его граница задается уравнением:

$$\lambda_{min} = \frac{12{,}36}{kV_{max}}$$

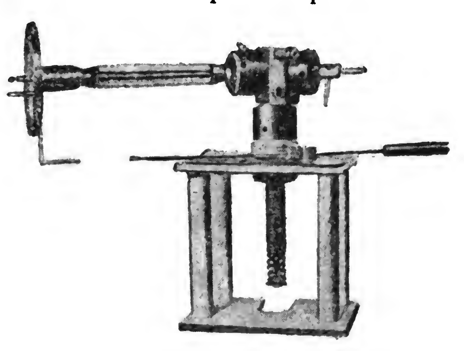


Рис. 547. Металлическая электронная трубка без спаев на замазке (Отт).

Распределение интенсивностей в таком спектре можно видеть на рис. 548. Число интерференционных пятен на рентгенограмме возрастает с увеличением ширины спектральной области.

Иногда для упрощения расшифровки желательны снимки, снятые в узком спектральном интервале. Это достигается комбинированием различных фильтров. Пример фильтрации приведен на рис. 549.

В других случаях необходимо, чтобы рентгеновский луч состоял только из одной длины волны заметной интенсивности (монохроматическое излучение). Это достигается использованием характеристического излучения антикатода, состоящего из ряда спектральных линий различной интенсивности. В таблице 2 приведены наиболее употребительные материалы для антикатодов и длины волн *K*-серии их характеристического излучения (см. стр. 632).

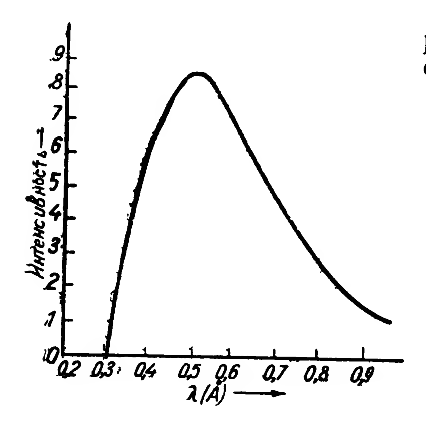


Рис. 548. Распределение интенсивностей в рентгеновском спектре первичного пучка (спектр торможения).

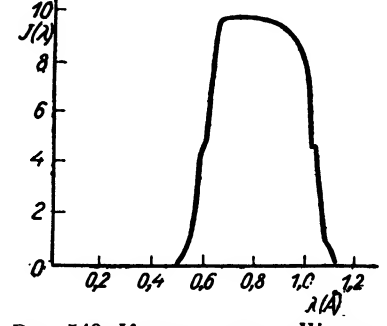


Рис. 549. Кривая спектра W-антикатода (30 $kV_{эфф}$) с применением фильтра из молибденовой и алюминиевой фольги (Лауэ и Марк).

В столбце V_0 помещены потенциалы возбуждения *K*-серии, т. е. минимальные напряжения, при которых возникают линии *K*-серии. Практически для этих напряжений интенсивность отдельных линий исчезающе мала. Если для исследования нужны линии данной серии,

то надо увеличить напряжение в несколько раз. В двух последних столбцах даны материалы фильтров, которые отфильтровывают β-излучение антикатода и пропускают только α-дублет.

Наиболее употребительные материалы для антикатодов

Порядковый номер	Элемент	Длина волны в ангстремах				V_0 в kV	Фильтр	Граница фильтрации
		K_{α_2}	K_{α_1}	K_{β_1}	K_{β_2}			
22	Ti[1]	2,746	2,743	2,509	2,494	4,95	—	—
24	Cr[2]	2,288	2,285	2,081	2,069	5,98	V	2,265
26	Fe[3]	1,937	1,932	1,753	1,741	7,10	Mn[4]	1,889
28	Ni	1,658	1,655	1,497	1,484	8,29	Co	1,601
29	Cu	1,541	1,537	1,389	1,377	8,86	Ni[5]	1,489
42	Mo	0,712	0,708	0,631	0,614	20,0	Zr[6]	0,687
45	Rh	0,617	0,612	0,544	0,534	23,2	Ru	0,558
46	Pd	0,588	0,584	0,520	0,510	24,4	Rh	0,533
47	Ag	0,562	0,558	0,496	0,491	25,5	Pd или Rh	0,507 0,533
74	W	0,213	0,209	0,184	0,179	69,3	—	—
78	Pt	0,190	0,185	0,163	0,158	78,1	W	0,178

Возрастание интенсивности с напряжением в этой важной области выражается уравнением:

$$J = (V - V_0)^n$$

Здесь n зависит от материала антикатода и от V. Для практических целей можно положить $n = 1,5$.

В зависимости от материала антикатода и употребляемого напряжения спектр торможения может оказаться в той же области длин волн, как и характеристический спектр материала антикатода. При этом можно ожидать одновременного эффекта дифракции непрерывного и монохроматического спектров. Тогда особенно важна фильтрация первичного пучка.

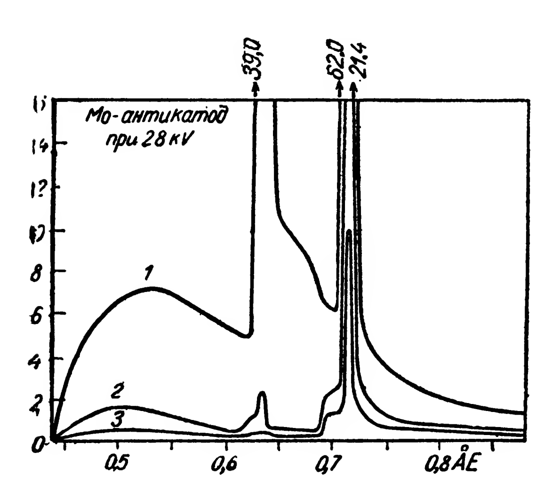


Рис. 550. Кривая спектра с фильтром и без него (по Гуллю).
1 — без фильтра $K_\alpha : K_\beta = 1,6 : 1$.
2 — 160 мг/см² $ZrSiO_4$ $K_\alpha : K_\beta = 10 : 1$.
3 — 270 мг/см² $ZrSiO_4$ $K_\alpha : K_\beta = 30 : 1$.

[1] В виде TiC или TiN.
[2] Гальванический осадок на меди.
[3] С нагрузкой только в несколько mA.
[4] Перекись марганца, нанесенная на бумаге.
[5] Тонкий, частично отставший гальванический осадок.
[6] Пылевидный $ZrSiO_4$.

Рис. 550 иллюстрирует влияние циркониевого фильтра на излучение молибдена. В фильтре возникает собственное излучение, примешивающееся к первичному пучку, но интенсивность его настолько слаба, что никакого влияния на интерференционную картину оно оказать не может.

II. Методы исследования рентгеновскими лучами

Установка для съемки по Лауэ. На рис. 551 схематически изображена установка Лауэ с необходимыми приспособлениями. Рентгеновская трубка помещена в ящике K, покрытом непроницаемым для рентгеновских лучей слоем свинцовой резины в 1 см толщиной. Рентгеновские лучи выходят через маленькое окошечко F и диафрагмируются при помощи свинцовой бленды R. Так как рентгеновские лучи, попадая на стекла диафрагмы, близкие к выходу, возбуждают вторичное излучение, могущее завуалировать пленку, необходимо принять особые защитные меры. Для этого отверстие рассверливают на конус или на него насаживают еще защитную диафрагму с несколько большим отверстием. Если при съемке нужно, чтобы первичный луч падал перпендикулярно к кристаллической пластинке, то лучше всего прикрепить ее непосредственно к передней стенке бленды R. Толщина кристалла зависит от глубины проникновения рентгеновских лучей и плотности материала и колеблется в пределах от $\frac{1}{10}$ до 1 мм.

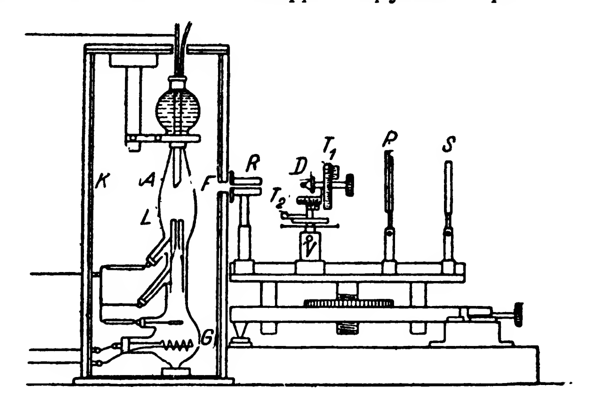


Рис. 551. Установка Лауэ (схема).

Если кристалл очень мал (для сильно поглощающих веществ достаточно иметь кристаллики в 10^{-8} — 10^{-9} мм³), его вклеивают в аморфную проницаемую клейкую массу. Для этого употребляется цапоновый лак, пластелин или пицеин. Исследование в определенном кристаллографическом направлении может быть произведено в этом случае только съемкой ряда рентгенограмм. Для этой цели препарат D прикрепляется к маленькому вращающемуся столику V с двумя кругами. Если в препарате удается обнаружить определенные плоскости огранения, то юстировка кристаллика в желательном направлении весьма облегчается, так как геометрическое положение кристаллических плоскостей относительно первичного пучка является определенным. Для этого используют смонтированную на оптической скамье зрительную трубу от автоколлиматора, ось которой параллельна оси диафрагмы R. Снабженные делениями круги T_1 и T_2 столика V дают возможность устанавливать кристалл для новой съемки в зависимости от положения его при предыдущей съемке (столик, конечно, никогда не принимает

положения, представленного на рис. 551 — эта схема выбрана для наглядности чертежа). Маленький гониометр устроен так, что препарат D во избежание потери интенсивности помещается непосредственно около бленды R. В точке P на расстоянии 4 см от кристалла помещается перпендикулярно к первичному пучку фотографическая пластинка. Интенсивность лучей, отраженных кристаллом, значительно слабее интенсивности первичного пучка, так что. при переэкспонировании, пятна, лежащие вблизи первичного пятна, могут стать невидимыми. Хорошую рентгенограмму можно получить, если перед самой фотопластинкой поставить ловушку для первичного пучка. В S помещен фосфоресцирующий экран, на котором должно быть видно яркое первичное пятно, если вся установка правильно центрирована.

Распределение интенсивности в спектре первичных лучей при опыте Лауэ. Так как в опыте Лауэ все длины волн данного спектрального участка должны иметь сравнимые интенсивности, трубка должна по возможности работать при напряжении, еще не возбуждающем характеристического излучения материала антикатода. L серия обычно употребляющихся в качестве антикатодов материалов Pt и W достаточно поглощается стеклом трубки. K-серию (см. табл.) можно избежать соответствующим выбором рабочего напряжения.

Элементы	Длины волн серии K 10^8			
	β_2	β_1	α_1	α_2
W	0,1794	0,1844	0,2089	0,2135
Pt	0,1574	0,1634	0,1850	0,1898

Из уравнения Эйнштейна $eV = h\nu$, (где V — напряжение, e — заряд электрона, h — постоянная Планка, ν — частота), при подстановке соответствующих величин следует, что напряжение в киловольтах не должно быть выше, чем

$$V = \frac{12,36}{\lambda}$$

где λ — длина волны, возбуждающая характеристическое излучение. На рис. 552 приведены измерения Хэлла, которые показывают появление K_α-серии излучения при увеличении напряжения.

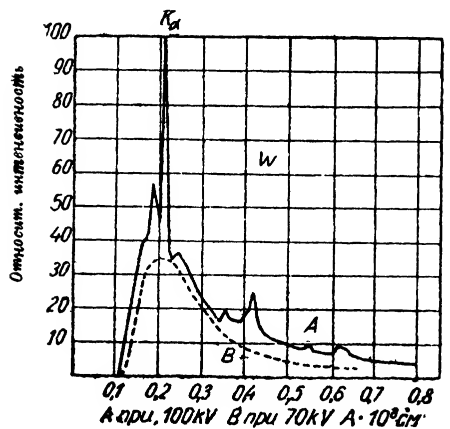


Рис. 552. Заметное появление K_α-серии, полученное при увеличении напряжения (Хэлл).

Определение симметрии по лауэграмме. После определенного времени экспонирования на фотографической пластинке кроме первичного пятна появляется группа более или менее симметрично расположенных интерференционных пя-

тен — в местах встречи вторичных лучей с фотопластинкой. По Брэггу, можно себе представить вторичные лучи, как отраженные от внутренних атомных плоскостей кристалла. На рис. 553 в O помещен кристаллик. Сплошная прямая изображает след перпендикулярной к чертежу атомной плоскости ON. Вторичный луч OS образует с первичным OP угол ϑ, когда угол между ON $(=hkl)$ и OP равен $\frac{\vartheta}{2}$. Тогда, по Брэггу:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} = r\lambda$$

d — межплоскостное расстояние hkl, r — порядок отражения $=1, 2, 3$. Если, как делается в опыте Лауэ, кристалл неподвижен $\left(\frac{\vartheta}{2} = \text{const}\right)$ и имеется достаточно различных длин волн, то в одно диффракционное пятно рентгенограммы попадут длины волн

$$\lambda_r = \frac{2}{r} d_{hkl} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

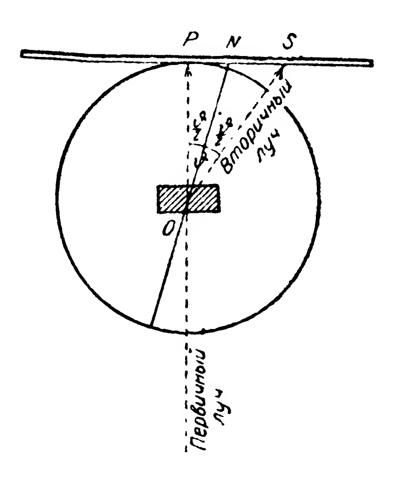


Рис. 553. Схематическое изображение закона отражения Брэгга.

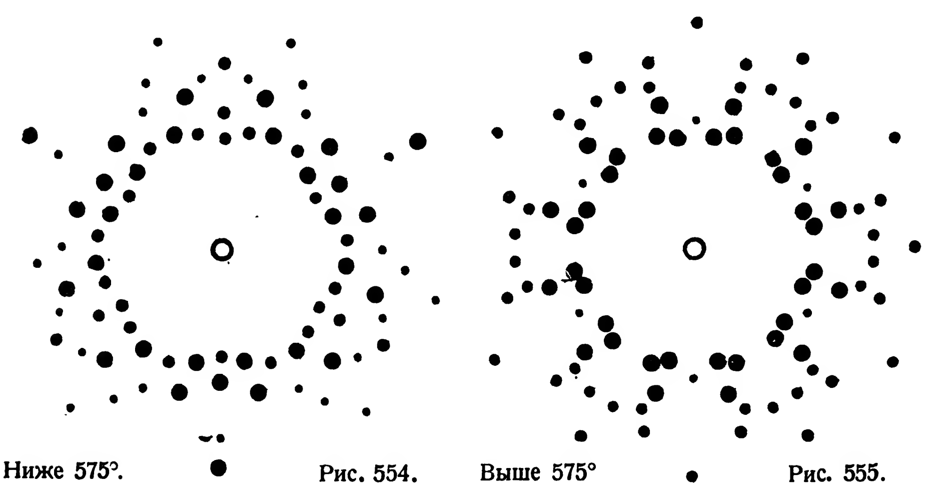
Симметричные пятна соответствуют симметрично расположенным кристаллографическим плоскостям.

При определении симметрии надо принять во внимание то, что на лауэграмме выявляются только элементы симметрии, параллельные направлению первичного пучка. На фиг. 1 (вкладн. табл. 1) изображена лауэграмма цинковой обманки, снятая по направлению нормали к плоскости ромбического додекаэдра. Гексакистетраэдрическая симметрия в лауэграмме видна как гексакисоктаэдрическая. Соответственно этому появляется в первичном пучке перпендикулярно к фотографической пластинке двойная ось симметрии и следы двух перпендикулярных друг другу неравных плоскостей симметрии (в общем, каждый даже высоко симметричный кристалл даст несимметричную рентгенограмму). Так как отражение с одной стороны атомной плоскости происходит так же, как и с другой, то лауэграмма будет иметь центр симметрии. Поэтому вместо 32 классов симметрии в опыте Лауэ появляются только 11 (см. нижеследующую таблицу).

Истинная симметрия	Рентгенографическая симметрия
Триклинно-асимметрический	Триклинно-пинакоидальный
Триклинно-пинакоидальный	Триклинно-пинакоидальный
Моноклинно-сфеноидальный	Моноклинно-призматический
Моноклинно-доматический	Моноклинно-призматический
Моноклинно-призматический	Моноклинно призматический
Ромбически-бисфеноидальный	Ромбически бипирамидальный
Ромбически-пирамидальный	Ромбически бипирамидальный
Ромбически-бипирамидальный	Ромбически-бипирамидальный
Тетрагонально-бисфеноидальный	Тетрагонально-бипирамидальный

Истинная симметрия	Рентгенографическая симметрия
Тетрагонально-пирамидальный	Тетрагонально-бипирамидальный
Тетрагонально-бипирамидальный	Тетрагонально-бипирамидальный
Тетрагонально-трапецоэдрический	Дитетрагонально-бипирамидальный
Тетрагонально-скаленоэдрический	Дитетрагонально-бипирамидальный
Дитетрагонально-пирамидальный	Дитетрагонально-бипирамидальный
Дитетрагонально-бипирамидальный	Дитетрагонально-бипирамидальный
Тригонально-пирамидальный	Тригонально-ромбоэдрический
Тригонально-ромбоэдрический	Тригонально-ромбоэдрический
Тригонально-трапецоэдрический	Дитригонально-скаленоэдрический
Дитригонально-пирамидальный	Дитригонально-скаленоэдрический
Дитригонально-скаленоэдрический	Дитригонально-скаленоэдрический
Тригонально-бипирамидальный	Гексагонально-бипирамидальный
Гексагонально-пирамидальный	Гексагонально-бипирамидальный
Гексагонально-бипирамидальный	Гексагонально-бипирамидальный
Дитригонально-бипирамидальный	Дигексагонально бипирамидальный
Гексагонально-трапецоэдрический	Дигексагонально-бипирамидальный
Дигексагонально-пирамидальный	Дигексагонально-бипирамидальный
Дигексагонально-бипирамидальный	Дигексагонально-бипирамидальный
Тетраэдрически-пентагондодекаэдрический	Диакисдодекаэдрический
Диакисдодекаэдрический	Диакисдодекаэдрический
Пентагоникозитетраэдрический	Гексакисоктаэдрический
Гексаки тетраэдрический	Гексакисоктаэдрический
Гексакисоктаэдрический	Гексакисоктаэдрический

Однако по многим снимкам Лауэ можно определить рентгеновский класс даже для кристаллов, для которых другими методами не найдены



Ниже 575°. Рис. 554. Выше 575° Рис. 555.

Две лауэграммы кварца, заснятые близ точки перехода одной модификации в другую.

никакие кристаллографические постоянные. [1] Но как правило, лучше применять для определения симметрии более детальный и более удоб-

[1] Описание метода см. Zentralbl. Min. 52 (1920).

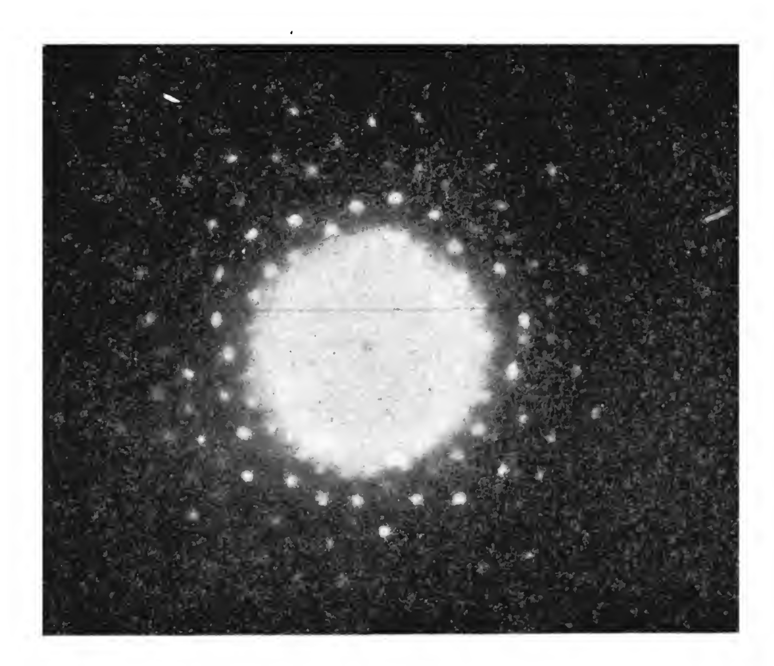


Рис. 1.

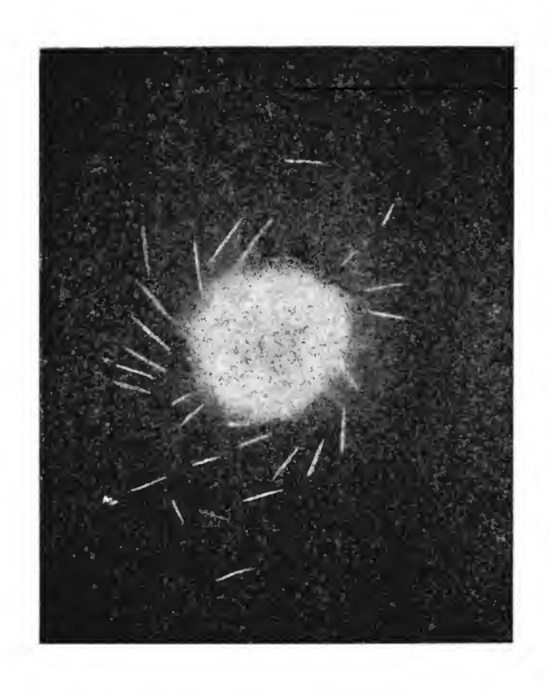


Рис. 2.

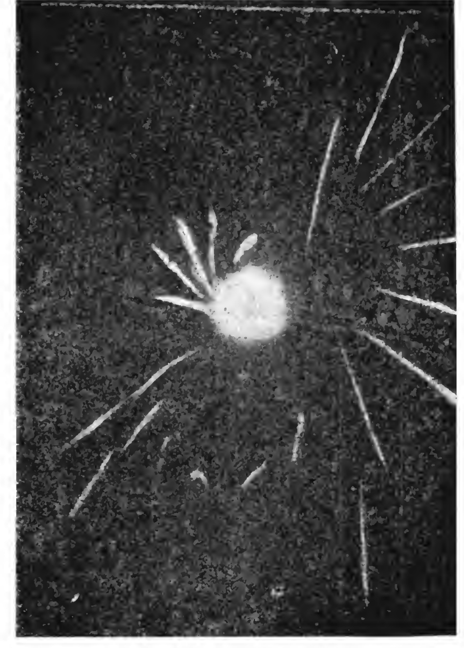


Рис. 3

Оствальд.-Лютер – Друкер.

ный метод гониометрического измерения двугранных углов между внешними гранями кристалла. Если этим путем не удастся получить однозначных результатов, тогда можно воспользоваться методом травки. При медленном растворении кристалла на его поверхности появляются следы травления, случайные по расположению, но закономерные по форме, называемые фигурами травления. При гониометрическом исследовании в параллельном свете точечная картина гониометрического сигнала разворачивается в световую фигуру. Симметрия световой фигуры находится в соответствии с симметрией кристалла.

Определение симметрии по методу Лауэ успешно применяется для установления изменений модификаций. Так, Ринне двумя снимками кварца, снятыми перпендикулярно к плоскости базиса — одним при температуре ниже 575°, а другим — выше, установил переход при этой температуре из α- в β-кварц (рис. 554, 555). Естественно, что при температуре выше 575° может существовать один из четырех классов, представляющихся рентгенографически дигексагонально-бипирамидальными. Точно так же при температуре ниже 575° можно было бы говорить о трех классах. Только травлением установлено (R. Nacken) переход из тригонально-трапецоидального в г е к с а г о н а л ь н о-трапецоидальный кварц.

Применение метода Лауэ к определению однородности кристаллов. Кристалл однороден, если каждая его часть идентична с любой другой — параллельной ей и такой же формы, но вырезанной где угодно. Каждая часть кристалла даст изображение на фотопластинке в виде ряда параллельных пучков диффракционных лучей. Если цилиндрический первичный пучок падает перпендикулярно к поверхности кристалла, то можно себе представить, что он проходит сквозь ряд весьма тонких параллельных кристаллических пластинок. Каждая пластинка посылает параллельный и одинаковой формы диффракционный пучок под определенным углом к фотопластинке. Чем глубже пластинка лежит в кристалле, тем сильнее сдвинуто даваемое ею изображение в сторону первичного пучка. Изображения накладываются равномерно одно на другое, и только интенсивность последних слоев по сравнению с первыми несколько изменена благодаря различным условиям поглощения. Можно вычислить распределение интенсивности в диффракционном пятне для вполне однородного кристалла. Надо отметить, что до сих пор очень немногие кристаллы примерно удовлетворили такому испытанию однородности и ни один не оказался однородным вполне.

Если кристаллическая пластинка относительно тонка, то можно, пользуясь первичным пучком определенной формы (вытянутым), сделать видимым изменения ориентировки освещаемой грани. На фиг. 2 (вкладной табл. I) изображена лауэграмма слюдяной пластинки со слабо упругим изгибом. Первичный пучок вырезан щелью; получившуюся штриховую рентгенограмму можно рассматривать, как наложение ряда точечных рентгенограмм, сдвинутых друг относительно друга по направлению щели. Если слюда фотографируется без изгиба, то все штрихи получаются параллельными; по характерному смещению штрихов (фиг. 2, вкладн. табл. I) можно определить направление осей кристалла во всех точках граней, освещаемых рентгеновским светом.

Если имеем дело не с упругой, а пластической деформацией, то изменения ориентировок частей кристалла, освещенных рентгеновским све-

том, происходит не непрерывно, а скачками — поворотами отдельных весьма малых граней кристалла друг относительно друга. На фиг. 3 (вкладн. табл. I) изображена лауэграмма пластинки каменной соли, которая по форме и изгибу одинакова с пластинкой слюды (фиг. 2 вкладн. табл. I). Прерывность пятен рентгенограммы указывает на другой, чем у слюды, механизм изгиба. Оба приведенных примера получаются типично выраженными лишь при особенно удачно выбранных условиях съемки. Обычно также и пластически изогнутые кристаллы дают вытянутые непрерывные штрихи, которые отличаются от штрихов чисто упруго изогнутых кристаллов только бо̀льшей размытостью.

Если большое количество очень маленьких кристалликов расположено не вполне беспорядочно, то из первичного пучка выходят более или менее симметричные штрихи; это явление обозначают р е н т г е н о в с к и м а с т е р и з м о м; последний может служить для определения законов ориентировки кристалликов

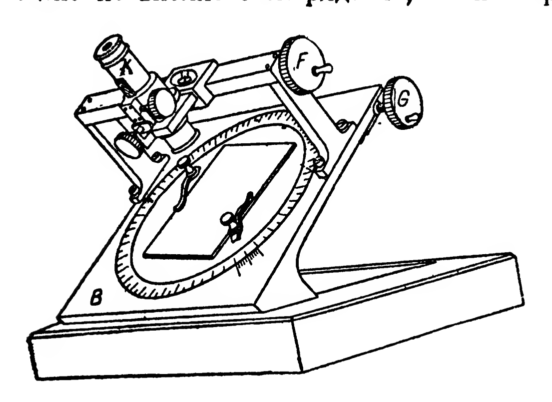


Рис. 556. Прибор Гросса для промера рентгенограмм.

Индицирование лауэграммы. Для определения по лауэграмме кристаллической структуры или отношения величины единичных отрезков по осям кристалла нужно промерить положение и интенсивность диффракционных пятен, видимых на фотографической пластинке. На рис. 556 изображен прибор,[1] позволяющий быстро промерить положение пятен на богатой пятнами рентгенограмме. Зрительная труба K, которая может передвигаться по линейке с масштабом E, перпендикулярна к прозрачному кругу B, по окружности которого нанесены градусные деления. F и G служат для точной наводки. После того как центральное пятно рентгенограммы установлено в центре вращения круга B, показания на линейке и разделенном круге дают полярные координаты пятна z, φ.

Если вследствие неточности установки кристалла симметрия рентгенограммы несколько нарушена, то можно восстановить ее, беря среднее значение из координат соответствующих пятен; при этом предполагается отсутствие селективных длин волн, так что малое изменение ориентировки кристалла не вызывает значительной разницы в интенсивности, что сделало бы отыскание соответствующих пятен невозможным. По z и φ можно вычислить индексы hkl, если известны углы и отношения осей $a{\cdot}b{:}c$ или, полагая $b=1$, a: $1{:}c$. Так, например, для ромбической системы имеем:

$$h : k : l = \frac{a}{\operatorname{tg}\varphi} : 1 : \frac{c\,(p + \sqrt{p^2 + z^2})}{z \sin\varphi}$$

где p — расстояние от фотопластинки до кристалла.

[1] По R. G r o s s, loc. cit.; заново сконструирован C. L e i s s'ом. Berlin Steglitz.

Как правило, графический метод расчета имеет преимущество, так как на графике недостатки симметрии рентгенограммы бросаются в глаза, а при численном расчете они входят в вычисленный результат.

Простейший графический расчет делается с помощью проекции Квенштедта. Плоскость, давшая некоторое интерференционное пятно, имеет общую с ним координату φ (см. рис. 553). Он образует угол $\frac{\vartheta}{2}$ с первичным лучом, если отраженный луч образовал угол ϑ. В плоскости чертежа отмечают следы отражающих плоскостей. На рис. 557 снова воспроизведена лауэграмма рис. 554. Три горизонтальные оси гексагональной системы лежат у MA_1, MA_2 и MA_3. Длина MA_1 должна относиться к расстоянию p (на рис. MK), как известное отношение единичных отрезков по осям в кварце $a:c = 1:1{,}0999$. Если, например, надо определить индексы интерференционного пятна L, то проводят прямую из L в M и из M перпендикулярную к ML линию MK. MKL—угол между первичным и отраженным лучом — равен ϑ. Биссектриса его пересекается с ML в S, через которую здесь проходит перпендикулярно к ML след отражающей плоскости. По пересечениям этого следа с проведенными в плоскости осями получаем отрезки, отсекаемые плоскостью по осям координат. Деля на них единичные отрезки по оси a, получаем индекс плоскости по данной оси (при чем индекс по оси c остается всегда равным 1); так, в нашем примере $\frac{\overline{5}}{2}\,0\,\frac{5}{2}\,1$; умножая по закону целых чисел на два, получаем $(\overline{5}052)$.

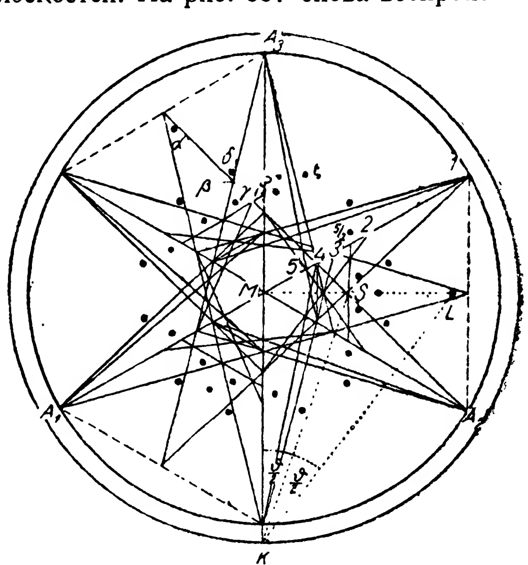


Рис. 557. Проекция Квенштедта, относящаяся к лауэграмме рис. 554.

Для качественного истолкования рентгенограммы часто чрезвычайно полезно распределить пятна по зонам. Геометрическое место таутозональных пятен — сечение прямого конуса. Ось зоны является осью вращения конуса. По полученной графически точке пересечения оси зоны с фотопластинкой находят символы зоны — координаты конца единичного отрезка по оси зоны в осевом трехграннике кристалла. Если плоскость принадлежит двум зонам с индексами m_1, n_1, p_1 или m_2, n_2, p_2, то для ее индексов получим:

$$hm_1+kn_1+lp_1=0 \qquad hm_2+kn_2+lp_2=0$$

Обратно, если зоне с символами m, n, p принадлежит две плоскости с индексами h_1, k_1, l_1 и h_2, k_2, l_2, то

$$mh_1+nk_1+pl_1=0 \qquad mh_2+nk_2+pl_2=0$$

Если из гониометрических измерений поверхностей роста кристалла отношение осей неизвестно, то можно его определить по лауэграмме, основываясь на симметрии рентгенограммы. На рентгенограмме проводят оси симметрии, выбирая такие единичные отрезки, чтобы индексы интерференционных пятен получались возможно более низкие. При этом надо учитывать распределение почернения. Сильные пятна в общем должны иметь индексы более низкие, чем слабые.

Были сделаны попытки использовать лауэграмму как прецизионный гониометр. Но так как при заметной толщине кристалла величина p не может быть достаточно точно определена, а вследствие неоднородности кристалла трудно наметить точку интерференционного пятна, соответствующую середине первичного пятна, то при достигаемой точности установки ошибка в определении отношения осевых отрезков в наиболее благоприятных случаях остается равной $\pm 0{,}01$, в то время как в гониометре, в случае хороших плоскостей кристалла, предел ошибки $\pm 0{,}0001$.

Применение лауэграмм для определения структуры. Если о расположении атомов в кристаллах ничего неизвестно, то надо считать метод Лауэ менее пригодным, чем другие ниже описанные методы. Если же структура известна, хотя бы приближенно, то расшифровка лауэграмм может привести к уточнению в определении положения атомов. Для этого надо определить почернение каждого интерференционного пятна, которое служит мерой поступившей сюда энергии. Дефекты в диффракционной картине настолько велики, что фотометрирование обычно бывает излишним и достаточно бывает определить лишь интенсивность почернения относительно соседнего, по возможности одинакового по почернению, пятна. Также и вычисление интенсивности, вследствие сложности большого числа входящих факторов, возможно только с грубым приближением. Применимость же данного метода основана на том, что относительно весьма малые смещения атомов вызывают весьма сильные изменения в распределении интенсивности лауэграммы.

Пусть кристалл имеет решетку с постоянными a, b, c, а координаты n-ого атома с числом электронов A_n, выраженные в долях a, b, c, пусть будут α_n, β_n, γ_n и $H_{(hkl)}$,[1] число плоскостей на единицу длины в перпендикулярном направлении, r—порядок отражения и J — интенсивность падающего луча длины волны λ, удовлетворяющей условию:

$$2d \sin \frac{\vartheta}{2} = r\lambda$$

---

[1] H^2 в общем выражается:
$h^2b^2c^2 \sin^2 \alpha + k^2c^2a^2 \sin^2 \beta + l^2a^2b^2 \sin^2 \gamma.$
$- 2\ kla^2bc \sin \beta \sin \gamma \cos \xi$
$- 2\ hlab^2c \sin \alpha \sin \beta \cos \eta$
$- 2\ hkabc^2 \sin \alpha \sin \beta \cos \zeta.$
Для классов высшей симметрии имеем упрощения:
Для моноклинической: $h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 \sin^2 \beta + l^2a^2b^2 - 2hlab^2c \cos \eta$;
» ромбической: $h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2b^2$;
» тетрагональной: $[(h^2 + k^2)c^2 + l^2a^2]\,a^2$;
» кубической: $(h^2 + k^2 + l^2)a^4$;
» ромбической: $[h^2 + k^2 + l^2 - 2\,(hk + kl + lh) \cos \xi] \sin^2 \alpha \cdot a^4$;
» гексагональной: $a^2c^2(h^2 + i^2 + hi) + {}^3/_4\, l^2a^4$.

При этом α, β, γ — углы между положительными направлениями осей с единичными отрезками a, b, c и ξ, η и ζ—двугранные углы между плоскостями трехгранного угла, построенного на a, b, c.

Тогда интенсивность (J) отраженного в определенном направлении луча приближенно будет пропорциональна выражению:

$$J \div \left| \sum_n A_n e^{2\pi i r (\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 J_r \frac{1}{r^2 H^4}$$

В каждое пятно лауэграммы попадают отражения различного порядка разных длин волн. Общая интенсивность будет:

$$V \sim \sum_r \left| \sum_n A_n e^{2\pi i r (\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 J_r \frac{1}{r^2 H^2}$$

Это соотношение еще более усложняется дебаевским температурным фактором, различной поглощаемостью разных длин волн и различными условиями поглощения и падения на фотопластинку разно направленных отраженных лучей. Сравнение интенсивности может быть произведено только для пятен, равноотстоящих от первичного пятна.

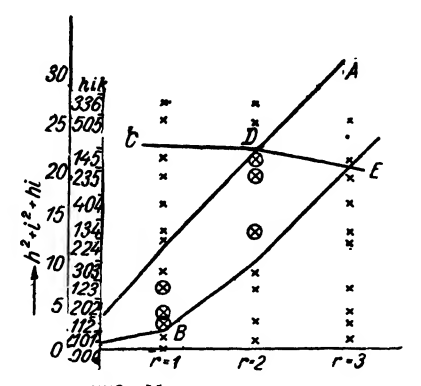


Рис. 558. Метод «поля индексов».

Длины волн выводятся из Брэгговского соотношения, а соответствующая им интенсивность J_r — из кривой распределения интенсивности в спектре первичного луча, построенной на основании фотометрирования спектрограммы (см. дальше) и проверки на лауэграмме уже известного кристалла (например, рис. 558, кривая B).

Для получения исходных точек при расшифровке лауэграммы кристалла, структура которого неизвестна, но определены другие константы, пользуются методом «поля индексов».

Возьмем для примера лед. Для простоты примем, что отношение осей $c : a$ и их положение известны. Для удельного веса $= 0{,}9161$, числа атомов в ячейке Z, атомного номера водорода H и кислорода O имеем соотношение:

$$\frac{Z \cdot (2H + O) \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}{\frac{a^2 c}{2} \sqrt{3}} = 0{,}9161$$

Если известны абсолютные величины a^2 и c, то отсюда определится и Z.

Отложим по оси ординат величины $h^2 + i^2 + hi$, а по оси абсцисс — l (рис. 558). Возможные точки (hik) обозначаются на диаграмме крестиками, а точки, получившиеся на рентгенограмме, обведены еще кружочками. Выявившиеся на снимке пятна ограничиваются линиями ODA, CDE и OBE.

Граница ODA соответствует условию $\dfrac{2d \sin \frac{\vartheta}{2}}{r} > \lambda_{\min\,(r=1)}$

Это значит, что отражение первого порядка требует соответствующей длины волны (а именно, $> \lambda_{\min}$) . . . d и $\sin \frac{\vartheta}{2}$ можно исключить и получить выражение, зависящее только от индексов и единичных осевых отрезков. В данном случае имеем:

$$h^2 + i^2 + hi < \frac{3al}{2c\lambda_{\min}} - \frac{3al^2}{4c^2} \ (\mathrm{I})$$

λ_{min} была 0,28Å. Если вычислить абсолютные значения для ряда $z = 1, 2, 3 \ldots$, то для $z = 2$ получаются подходящие величины.

Граница CDE определяется условием, чтобы $\frac{1}{H^2}$ было не слишком мало, — в данном случае не меньше, чем $\frac{1}{23}$; тогда

$$\frac{1}{H^2_{(hikl)}} = \left(\frac{1}{h^2 + i^2 + hi + \frac{3a^2 l^2}{4c^2}}\right) a^2 c^2 > \frac{1}{23}$$

Граница OBE представляется менее точной. Она показывает, что отражение с очень большими ϑ выпадает вследствие неблагоприятных условий получения изображения. Таким образом имеем:

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2}_{max} = 3{,}64$$

После того как путем этих вычислений определено, что $z = 2$, пытаются вставить второй атом — кислород (водород не рассматривается, так как атомный номер его очень мал) так, чтобы с помощью формулы для V объяснить выпадение пятна $(30\bar{3}1)$. Это происходит, если второй атом имеет координаты

$$\frac{a_1}{3}, \quad \frac{a_2}{3}, \quad \frac{c}{2}$$

В нижеследующей таблице проведено вычисление и приведены его результаты для сравнения теории с опытом.

$hikl$	V		I-й порядок				2-й порядок			
	Вычисл.	Наблюд.	λ в Å	$\left\lvert\frac{\Sigma}{n}\right\rvert^2$	$\frac{1}{r^2H^2}$	V_1	λ в Å	$\left\lvert\frac{\Sigma}{n}\right\rvert^2$	$\frac{1}{r^2H^2}$	V_2
$11\bar{2}1$	2,91	3	0,986	0	3,3	—	0,493	4	13,2	2,91
$20\bar{2}1$	0,721	2	0,756	3	4,3	0,25	0,378	1	17,2	0,471
$12\bar{3}1$	4,11	4	0,445	3	7,3	4,11	—	—	—	—
$30\bar{3}1$	0	0	0,349	0	9,3	—	—	—	—	—
$13\bar{4}2$	0,704	2	0,459	1	14,2	0,704	—	—	—	—
$23\bar{5}2$	0,253	1	0,032	1	20,2	0,253	—	—	—	—
$14\bar{5}2$	0,234	1	0,093	4	22,2	0,234	—	—	—	—

Брэгговская установка. В методе Брэгга применяются кристаллы, имеющие большие, хорошо отражающие плоскости. Такой кристалл помещается на гониометре в точке K (рис. 559); B — передвижная диафрагма с щелью, меняющейся в пределах от 0,1 до 5 мм. К вращающемуся держателю гониометра прикреплена ионизационная камера, щель которой закрыта алюминиевой фольгой. Внутри металлического цилиндра находится второй электрод, соединенный проводом через янтарную изоляцию внутри трубки M с электрометром с кварцевой нитью Q (отчет производится помощью микроскопа). Трубка M вращается вместе с ионизационной камерой, что достигается тем, что точка вращения Q всей системы лежит точно под центром вращения гониометра. Ионизационная камера наполнена сильно поглощающим ионизирующим газом (иодистый метил), так что в ней при попадании внутрь ее рентгеновских лучей появляется ионизационный ток между стенками камеры и электродом.

Об интенсивности рентгеновских лучей судят по величине электропроводимости. Простейшая схема включения та, когда корпус камеры соединен с аккумуляторной батареей напряжением около 300 V, достаточным для получения тока насыщения, а внутренний электрод—с электрометром. Другой полюс батареи, металлический кожух электрометра и трубка M (для электростатической защиты) хорошо заземлены. Как только начинается ионизация газа рентгеновскими лучами, электрический заряд начинает стекать со стенок камеры и заряжает электрометр. Измеряемое время заряжения электрометра до определенного отклонения представляет величину, обратную интенсивности рентгеновского излучения.

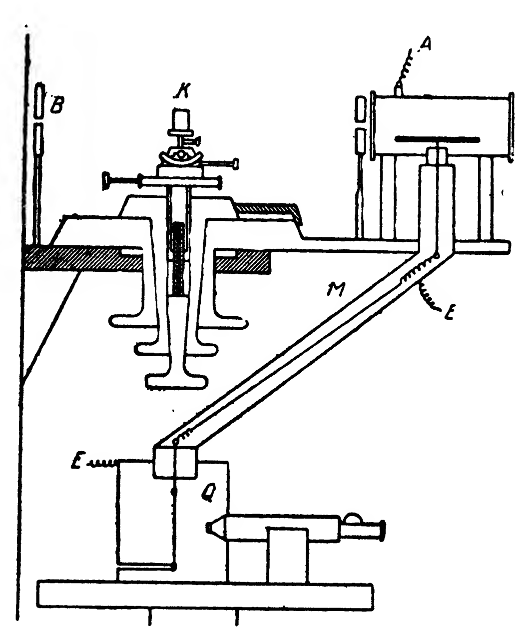


Рис. 559. Установка Брэгга.

Рис. 560 изображает схему установки. Первичный луч, падающий по направлению BC, отражается поверхностной гранью кристалла K_1K_1 в ионизационную камеру. Для измерения кристалл и ионизационная камера должны быть подвижными. Каждому смещению камеры $\Delta\vartheta$ соответствует поворот кристалла на $\frac{\Delta\vartheta}{2}$.

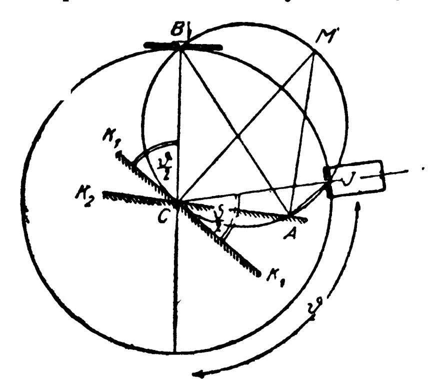


Рис. 560. Схема Брэгговского метода.

Установка кристалла может быть не очень точной, если щель падающего луча и щель ионизационной камеры лежат на одной окружности. Из рис. 560 видно, что плоскость K_2 так же хорошо отражает луч в J, как и плоскость K_1, так как углы BAJ и BCJ равны и угол скольжения в обоих случаях одинаков и равен $\frac{\vartheta}{2}$. Изменилось только отражающее место кристалла (Брэгговский метод фокусировки).

Примечание. При указанном включении промеряется точка за точкой. Непрерывной регистрации можно достигнуть, соединив нить электрометра с землей через сопротивление порядка сопротивления ионизационной камеры. Если сопротивление камеры и добавочное равны, то внутренний электрод камеры будет иметь потенциал 150 вольт. Напряжение внутреннего электрода повысится, если благодаря действию рентгеновских лучей сопротивление камеры становится меньше добавочного сопротивления. Добавочным сопротивлением может служить вторая камера,

в которую попадает прямой пучок рентгеновских лучей. Напряжение на штифте камеры служит мерой для соотношения проводимости обеих камер. При этом измерение интенсивности отражения не зависит больше от интенсивности излучения. Вследствие трудности работы по сравнению с вышеописанной, эта схема не получила распространения.

Для расшифровки рассмотрим отражения первичного луча одной длины волны. Практически в спектре падающего пучка имеется не одна, а много линий, что усложняет расчет, но по существу не вредит ему (см. рис. 561 K_{α_1} и K_{α_2}).

В качестве рентгеновых трубок пользуются электронными трубками описанных выше конструкций, но для данной цели материал антикатода должен быть подобран с соответствующим характеристическим излучением. Используют антикатоды из Rh и Pd, реже Mo, так как их излучение хорошо проходит сквозь стеклянные стенки трубки.

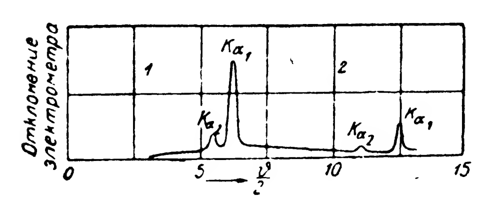


Рис. 561. Интенсивности отражения, измеренные электрометрическим путем.

Определение структур Брэгговским методом. Непременное условие работы по методу Брэгга — это наличие большого хорошо выраженного монокристалла. В таком случае кристаллографические данные можно считать известными. В качестве отражающих выбирают плоскости с низкими индексами: так в кубической системе (100), (110), (111).

Примечание. Строение поверхности сильно сказывается на интенсивности отраженных лучей. Лучше всего ведут себя естественно выросшие грани. Если таковых нет, — отражение можно получить от искусственно отшлифованной и полированной поверхности. При этом надо следить за тем, чтобы шлифовать точно, по нужной кристаллографической плоскости с простыми индексами. При малом изменении направления интенсивность сильно падает.

Если промерить отражения от приведенных выше граней {100}, {110} и {111} и считать первые видимые отражения за отражения первого порядка, то можно определить с помощью выработанных Ниггли [1] таблиц «пространственную группу».

Фотоспектрограммы. Установка для их получения. Во избежание утомительных измерений на гониометре Брэгга употребляются различные фотографические методы [де Брогль, Резерфорд, Зееман, Поланьи, Шибольд].

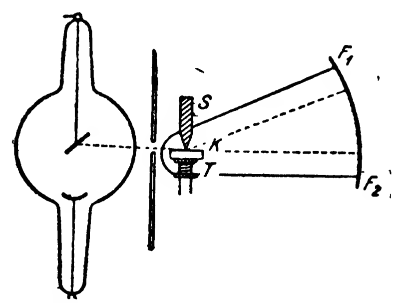


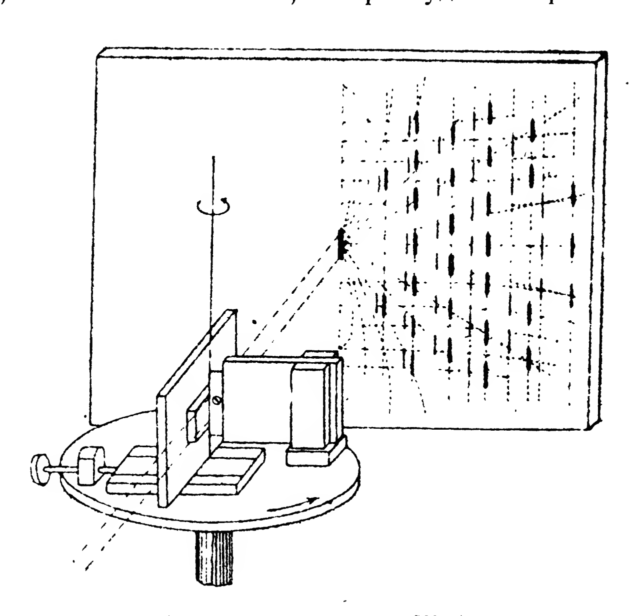
Рис. 562. Схема установки Зеемана.

Вместо ионизационной камеры ставится фотографическая пластинка, на которой одновременно фиксируются все желаемые отражения. Рис. 562 показывает схему получения прецизионной спектрограммы по Зееману.[2] Кристалл отшлифовывается уже по плоскости, отражения от ко-

[1] P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1918, стр. 492.

[2] Seemann, Ann. Phys. (4), 59, 458 (1919).

торой намечено изучить (см. рис. 562, K), и становится на столик T, прижимаемый пружиной к поставленному перед столиком клину S. Вследствие малого проникновения лучей внутрь кристалла, лежащее перед острием S место служит узкой щелью. На определенном расстоянии от S помещена цилиндрически изогнутая пленка F_1F_2. Все приспособление закреплено на подставке и колеблется взад и вперед вокруг клина, как центра. Благодаря этому первичный пучок встречает кристалл под всевозможными углами $\frac{\vartheta}{2}$, но только те из них, которые удовлетворяют условию Брэгга, дадут на фотографическую пленку F_1F_2 щелевидное пятно. (Так как фотопленка вращается вместе с кристаллом и клином, то на рентгенограмме линии получаются не под углами ϑ, а $\frac{\vartheta}{2}$. Если пользоваться относительно длинными волнами, то кристалл, особенно его поверхность, должны быть также тщательно приготовлены, как в методе Брэгга). Точность установки при диаметре цилиндра пленки в 15 см должна быть около 1‰.


Рис. 563. Схема установки Шибольда.

Аналогичным методом можно пользоваться для получения если и не очень точной, но зато полной картины отражений. На рис. 563 представлена сконструированная Шибольдом[1] установка. Кристалл и клин смонтированы на центрируемом и юстируемом столике. Фотографическая пластинка взята настолько большой, что захватывает отражения, как лежащие в плоскости вращения, так и встречающиеся ниже и выше; она помещена неподвижно и перпендикулярно к первичному лучу, на удобном для измерения расстоянии от клина. Чтобы рентгенограмма не вышла запутанной, кристалл колеблется взад и вперед только на малые углы.

Геометрическое истолкование рентгенограммы вращения на плоской пластинке. Для индицирования дифракционных пятен воспользуемся полярными координатами, радиусом вектором, направленным от центра первичного пятна к центру дифракционного (координата r), и углом между этим вектором и линией, проходящей через первичный луч и параллельной оси вращения гониометра (угол α). Положение дифракционного пятна, измеренное в полярных координатах, можно выразить через угол наклона плоскости к оси вращения (угол ϱ — угол

[1] Schiebold, Z. Physik 9, 180 (1922).

между нормалью к плоскости и осью вращения гониометра), через расстояние p от пластинки до кристалла и через $\frac{\vartheta}{2}$. Тогда

$$\cos\frac{\vartheta}{2}=\frac{\cos\varrho}{\cos\alpha}$$

и

$$z=\frac{2p\sqrt{A-1}}{2-A}$$

полагая, что

$$A=\left(\frac{\cos\alpha}{\cos\varrho}\right)^2$$

Второе уравнение содержит два неизвестных — z и α, и пока мы не введем второго условия, мы получаем соотношение $z=f(\alpha)$, изображающее кривую четвертого порядка, которая при малых ϱ имеет вид лемнискаты, при больших же ϱ обращается в почти прямые радиальные линии (пунктирные вспомогательные линии на фотографической пластинке рис. 563); ϱ остается неизменным для различных порядков отражений, которые благодаря этому ложатся на ϱ-кривую. Если ϱ достаточно велико, то радиальный луч можно рассматривать как спектрограмму (рис. 562) от соответственной грани. Кривые ϱ соответствуют отражению обыкновенного света. Аналогичную картину дает спектр торможения. Для монохроматического рентгеновского излучения имеем:

$$2d\sin\frac{\vartheta}{2}=r\lambda \quad \text{и} \quad z=p\,\mathrm{tg}\,\vartheta$$

при этом α также получает определенные значения. Вместо кривых ϱ картина состоит теперь из отдельных щелевидных пятен.

Если вращать кристалл вокруг произвольной оси, то расшифровка рентгенограммы затрудняется. Поэтому осью вращения выбирают важное кристаллографическое направление, плотно усаженное атомами, преимущественно ребра, перпендикулярные к плоскости симметрии; затем надо ограничить угол вращения, — тогда расшифровка рентгенограммы упрощается. К лемнискатам и радиальным прямым присоединяются теперь почти горизонтальные и почти вертикальные линии, некоторое искривление которых по отношению к осям x и y можно исправить на глаз, так что удается изобразить рентгенограмму в прямоугольных координатах. Тогда в определенных единицах по горизонтальной оси отсчитывается h, а по вертикальной k-значение для каждого отраженного пятна (см. проведенные пунктиром почти горизонтальные и почти вертикальные кривые на фотографической пластинке рис. 563. Угол вращения при этом так мал, что для параллельного клину направления в кристалле l можно взять только индекс 0).

Рентгенографическое исследование волокнистых структур. Полани, Марк, Вейссенберг и др. снимали рентгенограммы вращения, помещая кристалл 2 мм длины и около 0,5 мм ширины по оси вращения камеры Шибольда. Ось вращения совпадает с осью изогнутой по цилиндру пленки. По длине кристаллик вырезан вдоль какого-либо ребра. Картина, получающаяся на фотопленке, аналогична рентгенограмме вращения Шибольда, но несколько модифицирована вследствие другой форме пленки. При исследовании структуры веществ, состоящих из ряда кристалли-

ческих волокон, имеющих общее кристаллографическое направление, получают картины, аналогичные рентгенограмме вращения монокристалла. Геометрическая интерпретация ясна из рис. 564. Объект помещен в центре сферы проекции. Он содержит группу кристаллитов, у которых определенное кристаллографическое направление ориентировано по AA'. Вокруг направления AA', как оси вращения, могут быть осуществлены всевозможные повороты. Нормаль к плоскости с полярным расстоянием ϱ лежит на одном из кругов $K_1K_2K_3$ или $K_4K_5K_6$. Первичный луч падает по направлению P перпендикулярно к AA'.

Для получения отражения по основному уравнению Брэгга $2d \sin \frac{\vartheta}{2} = r\lambda$ надо, чтобы нормаль к отражающей плоскости составляла угол $\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$ с первичным лучом. Условия для положения кристаллитов и отражения удовлетворяются одновременно для мест пересечения кругов K с малыми кругами $R_1R_2R_3$. Получаются четыре избранных положения и, соответственно, четыре отраженных луча. Иногда вместо четырех точек может появиться только две, например, в горизонтальной плоскости M или, реже, вертикальной плоскости у S. Возможен также случай, когда относительно сильная плоскость не дает совсем отражений. Если осью вращения является известное кристаллографическое направление и период идентичности в этом направлении будет a, то угол ω между отраженным лучом и горизонтальной плоскостью должен удовлетворять соотношению

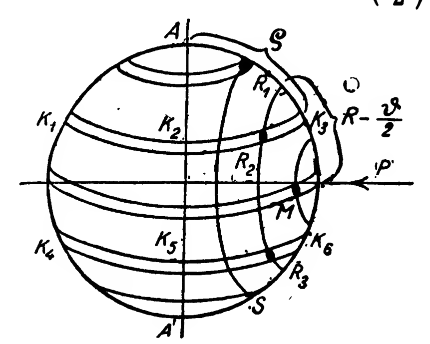


Рис. 564. Геометрическая интерпретация рентгенограммы волокнистых структур.

$$\sin \omega = \frac{h\lambda}{a}$$

Здесь λ длина волны, а h индекс отражающей плоскости, взятый по оси вращения (условие слоевых линий).

Такие спектрограммы позволяют определять ориентировку кристалла или кристаллического аггрегата. Таким образом во многих работах объяснены явления, происходящие в металлах при холодном деформировании и рекристаллизации. [1]

Рентгеновский гониометр Вейссенберга. [2] Рис. 565 изображает прибор конструкции Бёма. [3] Первичный луч проходит сквозь круглую

---

[1] Успенский, Конобеевский, Известия Москов. Лебедев. Общества (1920); Z. Physik **16**, 215 (1923); Ettisch, Polanyi, Weissenberg, Z. Physik **7**, 181 (1921); Mark, Polanyi, Schmid, Z. Physik **12**, 58 (1922); Mark, Weissenberg, Z. Physik **14**, 328 (1923); Körber, Z. Elektrochem. **29**, 295 (1923). Wever, Mitt. a. d. Kaiser-Wilh.-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 1924; Joffe, Kirpitschewa и Lewitzky, Z. Physik **22**, 286 (1924); Glocker и Kaupp, Z. Physik **24**, 21 (1924).

[2] K. Weissenberg, Z. Physik **23**, 229 (1924).

[3] Böhm, Z. Physik **39**, 557 (1926).

диафрагму *P*. Кристалл *K* юстирован и центрирован помощью гониометрической головки *G*. Во время съемки кристалл равномерно вращается

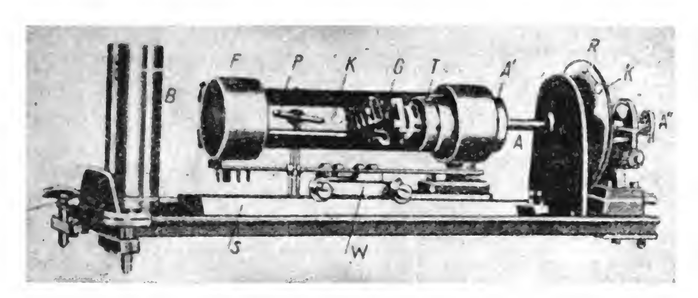


Рис. 565. Аппарат (рентгеногониометр) Вейссенберга.

вместе с гониометрической головкой. Бленда *B* задерживает все интерференционные лучи, за исключением принадлежащих одной исследуемой слоевой линии. На рисунке бленда снята для того, чтобы сделать видимым кристалл. Цилиндрическая пленка закреплена держателем

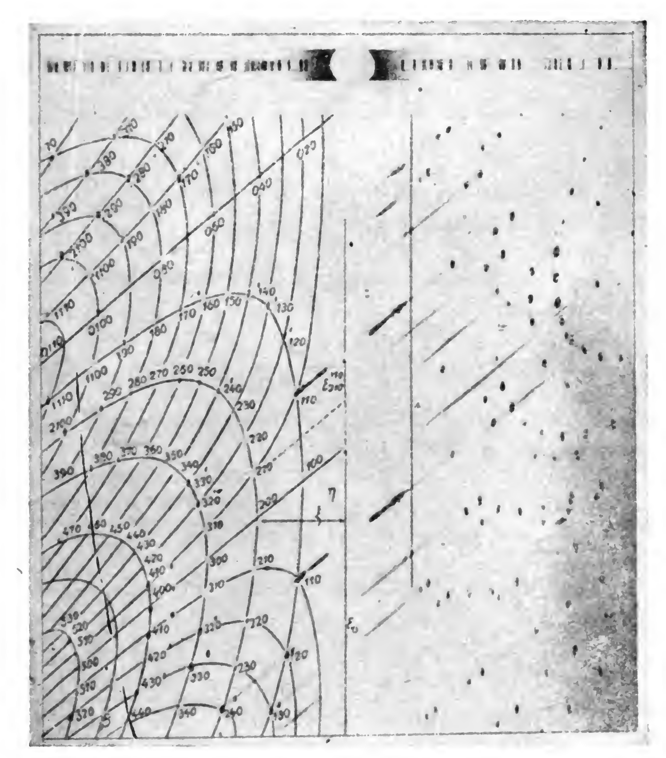


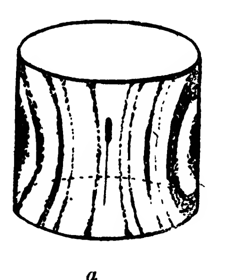
Рис. 566. Развернутая пленка рентгеногониометра.

F и двигается во время съемки на салазках W по направляющим S. Вращение кристалла происходит одновременно с движением салазок W, так что повороту кристалла на 1° соответствует смещение салазок на 1 мм. На рис. 566 сверху изображена экваториальная слоевая линия обычной рентгенограммы вращения, снизу она же — развернутая на передвигающейся пленке рентгеновского гониометра. Отражения от различных плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d в обычной слоевой линии накладывают друг на друга, при съемке же с двигавшимися салазками W они развертываются по образующей цилиндра — соответственно разным положениям кристалла. Их расстояния по высоте пленки соответствуют временным промежуткам между получением отражений и, благодаря синхронизму передвижения пленки с вращением металла, дают возможность измерять углы между окружающими плоскостями.

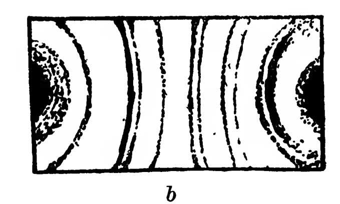
Съемка по Дебайю и Шерреру. [1, 2] Если на пути монохроматического рентгеновского луча помещен препарат, состоящий из весьма большого числа всевозможно ориентированных одинаковых кристалликов, то мы получим дифракционный конус, осью которого является первичный луч, удовлетворяющий уравнению

$$2d_{(hkl)} \sin \frac{\vartheta}{2} = r\lambda$$

где 2ϑ — угол раствора конуса, d — расстояние между плоскостями hkl в решетке, λ — длина волны рентгеновских лучей и r—порядок отражения = 1, 2, 3, 4.... Проще всего получить дебайеграмму, взяв мелкокристаллическую прессованную пластинку, наклеить ее прямо на диафрагму лауэвской камеры и, как там, поставить сзади фотографическую пластинку. Отражающие плоскости дадут на пластинке вокруг первичного пятна круги.



a



b

Рис. 567. Фотопленка со снимком по Дебай-Шерреру.

Для того, чтобы охватить все углы отражения, Дебай и Шеррер делают из кристаллического порошка столбик и помещают его по оси цилиндрически изогнутой пленки. Первичный рентгеновский луч падает перпендикулярно к оси столбика. Таким образом все дифракционные конуса оставляют след на фотографической пленке (см. рис. 567 а). При расчете форма получающихся кривых роли не играет, так как кроме интенсивностей промеряются только $\sin \vartheta$: при этом пленку расправляют и промеряют расстояние между дугами по горизонтальной прямой (см. рис. 567 b). Такая установка Дебая по сравнению со съемкой на просвет имеет еще то преимущество, что мягкие, сильно поглощаемые объек-

[1] Debye и Scherrer, Physikal. Z. **17**, 277 (1916); Nachr. kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen I (1916).

[2] Позднее независимо от них разработано A. W. Hull, Physic. Rev. [2], **10**, 661 (1917); J. Am. chem. Soc. **41**, 1168 (1919).

том лучи не должны проходить сквозь препарат, а могут отражаться от его поверхности. Для получения особенно узких дифракционных линий можно нанести мелкий кристаллический порошок на тонкую нить, например, на волос. Необходимые для получения параллельного пучка лучей узкие диафрагмы для первичного пучка ослабляют интенсивность и увеличивают время освещения.

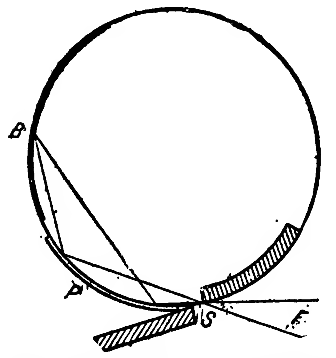


Рис. 568. Схема установки Болина.

От этого недостатка можно избавиться съемкой по Болину. [1] При этом используется расходящийся пучок F (рис. 568), дающий отражения в B. S — щель, P — кристаллический порошок, помещенный на дуге цилиндрической камеры. Угол между первичным и отраженным лучом для всех по разному направленных первичных лучей остается одинаково равным (180°—ϑ), как вписанный опирающийся на дугу SB.

Расчет дебайеграммы. На рентгенограмме появляются линии от различных длин волн. Для соответствующих отражений $\sin\frac{\vartheta}{2}$ относятся как длины волн λ. Таким образом можно при помощи логарифмической линейки определить, является ли данная линия отражением волны длиной λ_1 или λ_2. После такой рассортировки, когда каждая линия приписана одной длине волны и определены $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ для каждой видимой на пленке линии, принадлежащей одной длине волны, остается определить значение $(h_1\ h_2\ h_3)$. [2] Это делается с помощью квадратичной формы

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = k_{11}h_1^2 + k_{22}h_2^2 + k_{33}h_3^2 + 2k_{12}h_1h_2 + 2k_{23}h_2h_3 + 2k_{31}h_3h_1$$

Так как $h_1h_2h_3$ — целые числа, то иногда удается подобрать значения для шести коэффициентов. Для этого разработаны два метода: С. Рунге и А. Ионзена и О. Теплица. [3]

Для систем низкой симметрии до сих пор нет способа определить этим методом структуру. Для систем с высокой степенью симметрии число коэффициентов понижается; $\sin\frac{\vartheta}{2}$ выражается:

для моноклинной: $k_{11}h_1^2 + k_{22}h_2^2 + k_{33}h_3^2 + 2k_{31}h_3h_1$;
гексагональной: $k_{11}(h_1^2 + h_2^2 + h_1h_2) + k_{33}h_3^2$;
ромбоэдрической: $k_{11}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + 2k_{12}(h_1h_2 + h_2h_3 + h_3h_1)$;
ромбической: $k_{11}h_1^2 + k_{22}h_2^2 + k_{33}h_3^2$;
тетрагональной: $k_{11}(h_1^2 + h_2^2) + k_{33}h_3^2$;
кубической: $k_{11}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$;

[1] Ann. Physik (4) 61, 421 (1920).
[2] В ином обозначении (hkl).
[3] Physikal. Z. 19, 46 (1918).

в моноклинной системе: $k_{22} = k_{23} = 0$;

гексагональной: $k_{11}=k_{22}$: $k_{23}=k_{31}=0$; $k_{12} = \frac{k_{11}}{2}$;

ромбоэдрической: $k_{11}=k_{22}=k_{33}$; $k_{12}=k_{33}=k_{31}$;

ромбической: $k_{12}=k_{23}=k_{31}=0$;

тетрагональной: $k_{11}=k_{22}$; $k_{12}=k_{23}=k_{31}=0$;

кубической: $k_{11}=k_{22}=k_{33}$; $k_{12}=k_{23}=k_{31}=0$.

В этом случае удается менее точно, часто просто подбором, прийти к цели. Мы имеем дело с кубической системой, если на снимке имеется относительно немного ярких линий, $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ которых относятся, как целые числа. Чем ниже симметрия системы, тем богаче рентгенограмма линиями. Шесть постоянных решетки: a, b, c и углы $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ и $(\mathbf{c}, \mathbf{a})$ следующим образом выражаются через коэффициенты квадратичной формы; полагая:

$$k = k_{11} k_{22} k_{33} - k_{11} k_{23}^2 - k_{22} k_{31}^2 - k_{33} k_{12}^2 + k2_{33} k_{31} k_{12}$$

имеем тогда:

$$\frac{a_2}{\lambda^2} = \frac{k_{22} k_{33} - k_{23}^2}{k}$$

$$\frac{bc}{\lambda^2} \cos(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = \frac{k_{21} k_{31} - k_{32} k_{11}}{k}$$

$$\frac{b^2}{\lambda^2} = \frac{k_{33} k_{11} k_{31}^2}{k}$$

$$\frac{ca}{\lambda^2} \cos(\mathbf{c}, \mathbf{a}) = \frac{k_{23} k_{12} - k_{31} k_{22}}{k}$$

$$\frac{c^2}{\lambda^2} = \frac{k_{11} k_{22} - k_{12}^2}{k}$$

$$\frac{ab}{\lambda^2} \cos(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \frac{k_{13} k_{23} - k_{12} k_{33}}{k}$$

Формулы упрощаются, если положить, как на стр. 650—651, для систем высшей симметрии некоторые коэффициенты равными.

Структура определяется полностью, если с помощью метода Брэгга известны интенсивности отражений. Формула интенсивности в настоящем случае будет отличаться от прежней множителем $(1 + \cos^2\vartheta)$, учитывающим неблагоприятные условия отражения для дифракционных лучей, перпендикулярных к первичному, и множителем Z — числом граней кристалла, показывающим повторяемость формы (hkl) в данном классе симметрии.

$$V_r = Z I_0 (1 + \cos^2\vartheta) \frac{1}{r^2 H_{hkl}^2} \left| \sum_n A_n e^{2i\pi r (\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2$$

Надо учитывать, что два отражения могут и часто должны попасть в одно место пленки. Так в случае диакисдодекаэдрического класса формы (120) накладываются как раз на форму (210), но при этом интенсивности обоих надо подсчитывать отдельно.

Число линий дебайеграммы при заданной постоянной решетки и длине волны λ ограничено и обычно мало. Если расчет затрудняется большим числом линий, надо выбрать антикатод с большой длиной волны характеристического излучения. Если точные детали строения решетки исчезают из-за малого числа линий, надо взять антикатод, дающий более короткие длины волны.

Так как вследствие неравномерности фона оценка интенсивности линий трудна, то необходимо для расчета предварительно профотометрировать рентгенограмму по средней линии.

Определение степени дисперсности по дебайеграмме.[1] При уменьшении величины частиц кристаллического порошка линии дебайеграммы расширяются, положение же их, т. е. $\sin\frac{\vartheta}{2}$, не меняется. По ширине дебайевских линий Шеррер рассчитал величину зерна в коллоидальном металле, совпадающую с величиной частиц, вычисляемой из величин осмотического давления. Предполагается при этом, что каждая частица монокристальна. Шеррер вывел формулу для ширины дебайевской линии между интенсивностями, равными половине максимальной:

$$B = 2\sqrt{\ln\frac{2}{\pi}}\,\frac{\lambda}{a}\,\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}$$

где a — диаметр частицы.

Если по оси цилиндра дебайевской камеры поместить аморфное вещество или жидкость, мы получим размытые, но характерные интерференционные круги, диаметр которых определяет среднее межмолекулярное расстояние.[2]

ЛИТЕРАТУРА

J. Johnsen, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Berlin (1922).
R. Gross, Fortschritte der Mineralogie **7**, 65 (1922).
F. Rinne, Kristallographische Formenlehre, Leipzig (1922).
P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin (1923).
K. Becker, Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung, т. 73 (1924).
R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, New York (1924).
W. H. & W. L. Bragg, X-Rays and Crystal-Structure, London (1924).
M. C. Neuburger, Kristallbau und Röntgenstrahlen, Stuttgart (1924).
H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig (1926).
P. P. Ewald, Der Aufbau der festen Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen. Hdb. d. Physik — Geiger & Scheel, 24 Berlin (1927).
R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin (1927).
F. v. Wolff, Einführung in die Kristallstrukturlehre, Leipzig (1928).
A. Schleede и E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse, Berlin u. Leipzig (1929).
A. Lindh, Röntgenspektroskopie, Leipzig (1929).

---

[1] Scherrer в книге Zsigmondy, Kolloidchemie **8**, 397, Leipzig (1820); R. Brill, Z. Krist. **68**, 387 (1928). M v. Laue Z. Krist. **64**, 115 (1926).

[2] Keesom, Physica **2**, 118 (1922); Katz, Z. Physik **45**, 97 (1927); Katz и Selman, Z. Physik **46**, 392 (1928); Katz, Z. angew. Ch. **41**, 329 (1928).

F. Kirchner, Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen, Leipzig (1930).
Ott, Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen, Hdb. d Experimentalphysik (Wien & Harms) 7, Leipzig (1928).
Herzfeld, Die Gittertheorie der festen Körper, Hdb. d. Experimentalphysik (Wien & Harms) 7, Leipzig (1928).
P. Niggli, Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, Hdb. d. Experimentalphysik (Wien & Harms) 7, Leipzig (1928).

Глава 22

Измерения в области радиоактивности [1]

I. Техника измерений

Методы измерения. Метод ионизации является наиболее удобным и точным методом измерения интенсивности радиоактивных лучей. Фотографический метод, при котором по потемнению фотографической пластинки судят об интенсивности лучей, можно применять с известной осторожностью; он имеет преимущества только в отдельных случаях. [2]

Метод сцинтилляций, при котором на определенной поверхности экрана из сернистого цинка подсчитывается число вспышек, возникающих под влиянием α-лучей, применим только для этого рода лучей; вряд ли его можно применять при физико-химических исследованиях, [3] как и методы «электрического подсчета» (счетчик Гейгера).

Электрометр с листком. При пользовании методом ионизации измеряется ионизационный ток, вызываемый лучами в определенном пространстве; при этом во всех случаях в качестве показателя напряжения вполне достаточен обыкновенный электрометр с листками. Часто высказываемое предупреждение против электрометра с листком, как точного измерительного прибора — совершенно неосновательно: он имеет перед более сложными инструментами то большое преимущество, что его дефекты или порчу легко можно заметить и устранить. Только

---

[1] Литература: основные монографии — E. Rutherford, J. Chadwick и C. D. Ellis, Radiations from Radioactive Substances. Cambridge (1930); E. Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations, Cambridge (1913); St. Meyer и E. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig (1927); K. W. Kohlrausch, Radioaktivität (Handb. d. Experimentalphysik, т. XV, Leipzig) (1928). См. также отдельные главы в Handb. d. Physik, т. XXII—XXIV, Berlin (1926/27). Введением в физическую и физико-химическую область вопроса может служить: G. v. Hevesy и F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität, Leipzig (1928). Только по радиохимии: Ф. Содди, Химия радиоэлементов, ХТИ (1931); A. S. Russel, An Introduction to the Chemistry of Radioactive Substances, London (1922); радиоактивные измерения рассматриваются у H. Geiger и W. Makower, Messmethoden aus dem Gebiete d. Radioaktivität, Braunschw. (1920), также гл. 169 книги: Kohlrausch, Lehrbuch d. praktischen Physik, Leipzig (1930).

[2] W. Bothe, Z. Physik **8**, 243 (1922); **13**, 106 (1923); C. D. Ellis и W. A. Wooster, Pr. Roy. Soc. **114**, 266 (1927).

[3] H. Geiger, Verh. Dtsch. phys. Ges. **15**, 534 (1913); H. Geiger и O. Klemperer, Z. Physik **49**, 753 (1928); H. Geiger и W. Müller, Physikal. Z. **29**, 839 (1928).

там, где важна особо высокая чувствительность, возможность тонкой регулировки и т. п., нужно прибегать к струнному электрометру.

Модификация прибора с золотым листочком, предложенная Вильсоном, [1] дает возможность получать высокую степень чувствительности.

Относительно квадрантного электрометра ср. гл. XV. Однако следует подчеркнуть, что повышение чувствительности прибора в большинстве случаев ни в какой мере не означает увеличения точности измерений.

Методы измерения для α-, β- и γ-лучей несколько отличаются друг от друга. Прибор, который легко изготовить и которым можно пользоваться для всех трех видов лучей, показан на рис. 569; если измерению подлежат только α- или β-лучи, то этот инструмент можно упростить еще больше (см. ниже). [2]

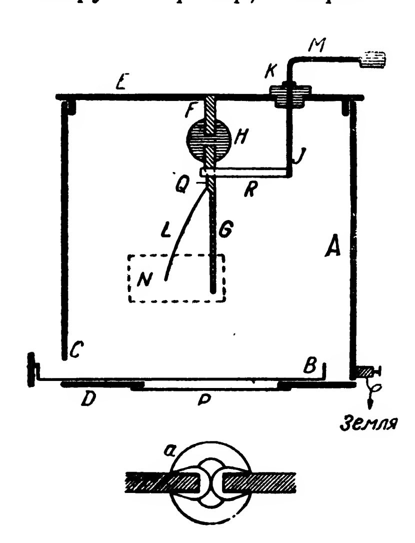


Рис. 569. Электрометр с листком для измерения ионизационного тока.

Кубический или цилиндрический сосуд A, длина стороны которого равна приблизительно 10 см, состоит из листового свинца, толщиной около 3 мм, выложенного листовым алюминием, толщиной 1 мм, чтобы обезвредить природную активность свинца; только в том случае, когда этим прибором не предполагают производить измерения γ-лучей, можно весь корпус или футляр делать из более легкого материала, например, из толстой белой жести или из латуни. Боковая щель C служит для вдвигания жестяной чашки B с плоскими краями. В дне корпуса D сделано круглое или квадратное отверстие, которое закрывается приклеенной к его краям листком алюминиевой фольги P толщиной в 0,1 мм. Съемная крышка E снабжена в середине коротеньким штифтом F из латунной проволоки толщиной в 4 мм; из той же проволоки сделан держатель листка G; F и G соединены изолирующим шариком из серы H; L — листок. Приспособление для заряжения листка J состоит из согнутой под прямым углом толстой проволоки, которая может вращаться в эбонитовой прсбке K. Верхняя горизонтальная часть ее M соединена с маленькой изолирующей рукояткой из эбонита; нижняя (вертикальная) — соединена на конце с полоской тонкой листовой меди или латуни R. Передняя и задняя стенки коробки имеют прямоугольные вырезы, закрывающиеся приклеенными окнами из толстого стекла. Листочек освещается через заднее окно — лучше всего дневным светом при помощи зеркала. Искусственный свет нужно сделать рассеянным, пропу-

[1] W i l s o n, Z. Instr. **1903**, 314. Изготовление своими силами лучше всего производить по H. S c h m i d t, Z. phys.-chem. Unt. **1916**, 135.

[2] Для некоторых целей годится также электрометр с листком фирмы Günther & Tegetmeyer (Брауншвейг), соединенный с соответствующей ионизационной камерой. Преимущество его заключается в удобстве его переноски.

ская его через папиросную бумагу. Кроме того надо избегать разогревания прибора лампой. Через переднее окно определяется положение листка.

Держатель листка G на длине в 35 мм сошлифован на половину; поверхность его должна быть хорошо отполирована, чтобы листок не прилипал. Сверху имеется еще опиленная маленькая ступенька Q, на которой укрепляется листок.

Изолятор H проще всего делать из расплавленной серы, при чем серу надо нагревать не выше, чем до точки плавления; цвет должен оставаться светложелтовато-золотым; потемнение указывает на то, что затвердевшая сера потеряла свою изолирующую способность. Шероховатые концы F и G несколько раз погружают на несколько миллиметров вглубь расплавленной серы, пока они не покроются слоем в 2—3 мм толщиной, затем их накладывают один на другой, как показывает рис. 569а, и соединяют их, быстро выдавливая жидкую серу. Наконец, всей этой массе придают правильную форму, нанося на нее по каплям серу; надо избегать образования пустот. Своей полной изолирующей способности сера достигает лишь спустя несколько часов после охлаждения; поверхность очищают соскабливанием ножом. Надо предохранять изолятор от непосредственного действия солнечного света.

Газонепроницаемые изоляторы, — например для эманационных электрометров (см. дальше), — можно получить из отвердевшего насыщенного раствора парафина в расплавленной сере.

Приблизительно равноценным сере изолирующим материалом является янтарь. Однако, он представляет значительно бо́льшие трудности при обработке.

Листок L, длиной в 3—4 см и шириною в 2—4 мм, может, для большинства случаев, состоять и не из настоящего золота; его вырезают между двумя кусками гладкой бумаги; очень пригодна для этой цели бумага, натертая тальком, из которой делаются продажные книжки с сусальным золотом. На нижнем конце листочка укрепляется небольшим количеством синдетикона платиновая проволочка в несколько мм длиной и 0,02—0,04 мм толщиною; с одной стороны, проволочка облегчает отсчет, с другой стороны — доводит чувствительность системы до требуемой степени. Кварцевые или стеклянные нити не рекомендуются, потому что они, вследствие их изолирующей способности, легко вызывают неправильности в ходе листка. Лучше всего прикреплять проволочку следующим образом: листок расправляют на белой гладкой бумаге, кончик проволочки опускают в клей и затем осторожно накладывают на конец листка. После этого смазывают держатель листка у Q тонким слоем клея (не шеллака) и легким надавливанием прикрепляют к нему другой конец листка. При этом нужно тщательно следить за тем, чтобы листок и держатель были точно параллельны, а не смещены один по отношению к другому. Если листок только что насажен, нужно прежде всего убедиться в том, проходит ли он правильно через поле зрения микроскопа для отсчета, или нет. Маленькие скачки в ходе листочка, часто наблюдающиеся у листочка из ненастоящего золота, в общем не вредят, если они происходят постоянно в одном и том же месте и не на концах области отсчета.

Чаще появляются такие скачки при алюминиевых листочках. Последние, кроме того, настолько нечувствительны, что прикрепление к ним

проволочки для отсчета нерационально; отсчитывается потому одно ребро листочка. Алюминиевую фольгу толщиною в один микрон можно легко вырезать просто ножницами.

Наибольшей ловкости требует изготовление листочка из настоящего золота. Золотой листок вынимают из книжечки между двумя обсыпанными тальком бумажками, кладут вместе с бумажкой на подкладку из толстой пропускной бумаги и режут одним движением бритвы. [1]

Прикрепление проволочки для отсчета и приклеивание держателя проделывают так же, как и при листке из ненастоящего золота, — требуется, однако, некоторое терпение; при этом надо избегать воздушных течений, которые могут возникнуть, например, при неосторожном дыхании. Все усилия вознаграждаются потом исключительным постоянством инструмента.

Вместо листка хорошо могут быть использованы протравленные нити Wollaston'а в 2μ толщиною; они отличаются очень равномерным ходом.

Микроскоп для отсчета. Для отсчета служит микроскоп с длиннофокусным объективом, с большим полем зрения и, примерно, десятикратным увеличением. Главное увеличение дается окуляром. Берут, например, объектив с фокусным расстоянием в 7 см и окуляр — в 1,5 см; светосила не имеет значения. Чтобы достичь равномерной четкости изображения, надо сильно диафрагмировать объектив (примерно до 5 мм). В фокальной плоскости нанесена окулярная шкала, которая имеет 100 делений в поле зрения.

Заряжение электрометра. Наружный корпус электрометра надо всегда держать заземленным (водо- или газопровод). Система заряжается на 300—400 вольт. «Источником» напряжения служит проще всего кусок трубки красного каучука, который натирается шерстью, волосом и т. п.; если это не удается (как, например, в сырую погоду), надо его провести через пламя или отскоблить ножом. Зарядки производятся следующим образом: жестяную полосу R приводят в контакт с держателем листка G и затем до тех пор проводят по M натертой резиной, пока листок не отойдет достаточно далеко. Затем приспособление для зарядки поворачивают так, что получается контакт с корпусом электроскопа.

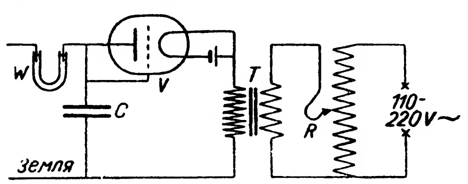


Рис. 570. Схема установки для заряжения электрометра от батареи высокого напряжения.

Довольно дешевую батарею высокого напряжения (правда не очень долговечную) можно собрать из анодных батарей.

Там, где имеется переменный ток и небольшой трансформатор, можно собрать небольшую установку высокого напряжения по схеме рис. 570, дающую любое желаемое напряжение заряда. R — ползунковый реостат, служащий делителем напряжения, помощью которого устанавливается первичное напряжение; T — трансформатор, во вторичную обмотку ко-

[1] Относительно другого способа ср. E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Брауншвейг, 1924.

торого включен кенотрон V и конденсатор C (на рис. в качестве кенотрона изображена обычная радиолампа, сетка которой соединена с анодом). Конденсатором служит бумажный конденсатор емкостью от 0,1 до 1 микрофарады, с пробивным напряжением от 1 до 2 тысяч вольт. Постоянное напряжение берется от обкладки конденсатора, соединенной с выпрямителем; другая обкладка соединяется с землей. В провод высокого напряжения целесообразно включить, в качестве предохранителя, водяной реостат W.

Общие замечания об измерениях с электроскопом. Скорость спадания листка определяется измерением при помощи секундомера времени, которое требуется, чтобы листочек пробежал определенную часть шкалы окуляра — например, ее среднюю часть. Микроскоп для отсчетов должен быть установлен при этом так, чтобы он не давал параллакса и чтобы изображение проволочки совпадало с одним краем шкалы окуляра; однако, нить не должна итти параллельно делениям; можно очень точно установить момент времени, в который уголок соответствующего деления исчезает под изображением нити (рис. 571). Очень выгодно постоянно придерживаться, по возможности, одной и той же области отсчета. Помимо того, что листочек никогда не пробегает по шкале совершенно равномерно, таким путем избегаются еще и ошибки при отсчете. Результат отсчета выражают в «делениях в минуту». Из показаний этих надо всегда вычитать естественное спадание («естественное рассеяние» = Е. Р.), которое прибор показывает и при отсутствии измеряемых лучей и определяется таким способом лучше всего в начале и в конце каждого измерения. Е. Р. должно составлять, при данных выше условиях, не больше чем половину, максимум—одно дел. шк./мин. Если измеряемая интенсивность лучей меньше чем Е. Р., — измерения становятся неточными. С другой стороны, и при слишком большой скорости спадания, измерение времени спадания неточно. Затем, особенно при измерении α-лучей, легко получается «недостаточное насыщение», т. е. ионизация делается настолько сильной, что заметная доля образовавшихся ионов подвергается рекомбинации, прежде чем они достигнут электродов; следствием этого является то обстоятельство, что скорость спадания перестает быть пропорциональной интенсивности лучей. [1] Поэтому измерения рекомендуется производить с таким расчетом, чтобы время отсчета было не менее одной минуты. При точных измерениях рационально дать прибору «войти в работу», зарядив его за $^1/_4$ или $^1/_2$ часа перед началом измерения. Е. Р. в начале несколько неравномерно и обычно постепенно падает.

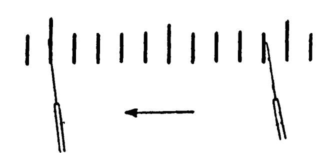


Рис. 571. Шкала и скользящий над нею золотой листочек.

При указанных условиях отношение двух интенсивностей лучей просто равно отношению исправленных на Е. Р. делений шкалы/мин. Чем ближе это отношение к единице, тем точнее

[1] Это относится, особенно, к измерению α-лучей. В этом обстоятельстве лежит также причина того, почему городская электросеть (220 V), как источник напряжения, в общем не вполне удовлетворительна.

измерение, потому что тем скорее постоянные ошибки (происходящие от недостатка насыщения и т. п.) устраняются из результатов.

Ионизационные действия α-, β- и γ-лучей относятся между собой, приблизительно, как 10000 : 100 : 1; поэтому, при измерениях α-лучей присутствующие β- и γ-лучи неуловимы, так же как при измерении β-лучей — γ-лучи.

В помещениях, где установлены электроскопы, необходимо избегать работ с сильно эманирующими веществами (открытые Ra- и MsTh-препараты), потому что, в противном случае, Е. Р. может принять очень большие и непостоянные размеры и прибор очень быстро делается совершенно непригодным вследствие «радиоактивной инфекции». Если в комнату для измерений случайно попадет эманация, что сейчас же можно заметить по увеличению Е. Р., помещение необходимо немедленно тщательно проветрить.

Калибрирование шкалы. При измерении веществ с очень коротким периодом существования, возникает то неудобство, что активность препарата уже во время наблюдения за спаданием заметно меняется. Вследствие этого необходимо производить отсчет за время спадания несколько раз.

Чтобы можно было сравнить между собою отсчеты на различных участках шкалы, последняя «калибрируется» таким способом, что листочки заставляют (при помощи, например, препарата окиси урана) спадать и замечают для возможно большего числа делений время, затрачиваемое листочком на прохождение между этими последними. Затем изображают на кривой зависимость чувствительности инструмента от наблюденного места шкалы. Совершенно так же определяют измеряемым препаратом скорость спадания в малых интервалах шкалы и делят ее на чувствительность для соответственного места шкалы; таким образом получают значения активности в данный момент, которые не зависят от выбранного участка шкалы.

Измерения α-лучей. Вещество вносят при помощи чашечки *B* (рис. 569) во внутрь электрометра; рационально обкладывать чашечку металлической фольгой, которую можно сменить, если она загрязнится активным веществом. Сравниваемые препараты лучше всего брать с поверхностями равной величины; для не очень больших поверхностей ионизирующее действие приближенно можно принять пропорциональным поверхности. Главный источник ошибок лежит при измерениях α-лучей в абсорбции лучей самим активным веществом. Наиболее просты измерения на «бесконечно тонких» слоях активного вещества, например, активных осадков. Если толщину слоя нельзя понизить с уверенностью ниже 1 μ, то предпочтительнее производить измерения в «толстом слое», т. е. при толщине слоя порядка 1 мм. Если озаботиться при этом, чтобы сравниваемые препараты имели одинаковые химические и физические свойства, то влияние самоабсорбции на результатах не отражается, потому что излучает только верхний слой. Только в том случае, если сравниваемые препараты испускают еще и β-лучи, следует брать хотя бы приблизительно равный вес на 1 см^2 для того, чтобы отпало влияние β-лучей.

Порошкообразные препараты, соли и проч. помещают в плоские тарелочки, тщательно разравнивая их поверхность. Тарелочка должна

быть наполнена до такой высоты, чтобы край ее не мог оказывать экранирующего действия на косые выходящие лучи под углом.

Препараты на изолирующей подкладке часто показывают накопление зарядов, которые искажают измерения. Поэтому такие препараты покрывают тонкой проволочной решеткой с крупными отверстиями, которая соприкасается с корпусом электрометра. Разумеется, препарат для сравнения надо ставить в те же условия.

Никогда нельзя оставлять препараты в приборе на долгое время. Эманирующие препараты (как Ra и ThX) лучше не вносить в прибор, а класть их на этот последний, заменив алюминиевое окошечко *P* прозрачной для α-лучей фольгой (см. ниже).

Точность измерений в измерениях α-лучей наименьшая; предел ошибки может легко достичь 3%.

Для абсолютных измерений α-лучей нормальным веществом служит черная окись урана в толстом слое; 1 см^2 ее дает ток в $1{,}73 \cdot 10^{-3}$ электростатических единиц.

Измерения β-лучей. Выдвигаемую чашку удаляют и препарат помещают под алюминиевым окошечком *P* (рис. 569); окошечко это имеет целью абсорбировать α-лучи. Абсорбция β-лучей значительно меньше абсорбции α-лучей, так что даже из глубины во много миллиметров β-лучи могут покидать препарат; поэтому необходимо следить за тем, чтобы, при полной однородности сравниваемых препаратов, толщина слоя также была одинакова. Кроме того, при тонких слоях подслой для обоих препаратов должен быть одинаков, потому что β-лучи отражаются различными веществами не одинаково сильно. Относительная точность измерений может быть доведена для β-лучей до 1—2%, если измерения производятся над препаратами одинакового состава. При сравнивании различных в химическом и физическом отношении препаратов толщины слоя выбирают с таким расчетом, чтобы вес на 1 см^2 поверхности у обоих препаратов был одинаковым.

Измерения γ-лучей. Чтобы воспрепятствовать доступу β-лучей в электрометр, последний ставится на свинцовую пластину, толщиной по меньшей мере в 3 мм. Измеряемый препарат (Ra, MsTh или RaTh) кладут, лучше всего, в маленький жолобок из тонкой алюминиевой жести; последний помещают на некотором расстоянии от прибора. В продолжение измерения все предметы, находящиеся по близости от измерительного устройства, следует оставлять на своих местах (вследствие возбужденного в них рассеивания излучений); большие массы металла лучше всего предварительно удалить совсем. Нормальным препаратом служит препарат радия определенного содержания; проверка нормальных препаратов производится в ВИМСе (Ленинград) и Государственном Радиевом Институте. Препараты Ra и MsTh ко времени измерения должны быть по крайней мере в течение 4-х недель закупорены герметически, в противном случае надо вводить поправки на выделение радиевой эманации. Препараты RaTh должны быть тоже по меньшей мере четырехнедельными, чтобы быть в равновесии с ThX (ср. стр. 661 и сл.). Герметическая закупорка препаратов требуется еще и для того, чтобы эманация не могла проникнуть в помещение для измерений.

Измерения γ-лучей при удобной форме препарата можно произво-

ить с точностью до полупроцента; еще 0,1 мг Ra может быть измерена чень точно.

Фольги и абсорбирующие вещества. Продажное настоящее золото в листочках имеет обыкновенно толщину в 7—8·10^{-6} см, более толстую золотую фольгу приготовить трудно. От ненастоящего сусального золота настоящее можно легко отличить по темнозеленому цвету, который оно имеет в проходящем свете. Ненастоящее (сусальное) золото (томпак) имеется в продаже лишь в виде листочков значительно большей толщины. Алюминиевую фольгу можно получать любой толщины — примерно до 10^{-4} см.

Очень равномерные и тонкие слои дает слюда; маленькие пластинки можно отщеплять толщиною меньше 1—2 · 10^{-4} см.; начиная от толщины в 10^{-3} см, можно получать пластинки любой величины. Отщепление пластинок больших размеров производят лучше всего под водой в большой чашке, пользуясь двумя булавками.

Толщину фольги точнее всего можно определить взвешиванием. Отвешивают прямоугольный кусок и измеряют величину его поверхности; вес одного квадратного сантиметра в граммах, деленный на плотность, дает толщину фольги в сантиметрах. Часто для значения меры толщины дается «воздушный эквивалент», т. е. то расстояние, на которое фольга сокращает величину пробега перпендикулярно через нее проходящих α-лучей. Наименьший воздушный эквивалент имеет настоящее листовое золото, именно около $^1/_3$ мм; алюминий толщиною в 10^{-4} сантиметра имеет воздушный эквивалент, равный 1,5 мм; слюда толщиною в 5,2 · 10^{-4} см (1,5 мг на см^2) имеет воздушный эквивалент в 1 см. Относительно непосредственного определения воздушного эквивалента см. специальные работы. [1]

Как видно из приведенных данных, препарат с α-лучами на больших поверхностях очень трудно покрыть так, чтобы α-лучи не были бы заметно абсорбированы. Если же, напротив, требуется полностью отъэкранировать α-лучи , а β-лучи пропустить, то пользуются алюминиевой фольгой толщиной минимум в 6 · 10^{-3} см. Применяя соответственно более тонкие фольги, можно достичь того, что из смеси различных α-лучей более медленные будут абсорбированы, а более скорые, — по крайней мере частично, — будут пропущены. Для того, чтобы быть уверенным в том, что β-лучи абсорбированы, требуется свинец слоем примерно в 1 мм; γ-лучи Ra и MsTh поглощаются свинцом в 1,5 см только наполовину.

Измерения эманации. В то время, как большие количества эманации, так же как сильные препараты радия, можно измерять при помощи γ-лучей, — малые количества радия и эманации радия (порядка величины 10^{-6} мг радия и ниже) измеряются в эманационном электрометре (рис. 572). *A* — герметически закрывающийся металлический цилиндр, емкостью в 1—3 литра, с двумя вмазанными кранами. Через крышку вводится изолированно палочка для рассеивания *B*; она состоит из латунной проволоки, толщиной в 5—6 мм, и имеет сверху систему с золо-

[1] Marsden и Richardson, Phil. Mag. **25**, 184 (1913).

тым листком *C*, защищенную коробкой *D*; два боковых окна служат для наблюдения за листком; третье, верхнее окно *E*, закрывающееся крышкой, служит для зарядки. Измерение производится таким образом, что *A* эвакуируется через один кран, соединенный с водоструйным насосом, а через другой кран вводится эманация. Растворы радия, воды источников и пр. вносят для измерения, по возможности, в малую по размерам промывалку, через которую в эвакуированный прибор насасывают медленный ток воздуха; перед прибором следует ставить маленькую хлоркальциевую трубку. После того, как в *A* установится атмосферное давление, закрывают второй кран. Внутренний электрод соединяют у *E* с источником высокого напряжения в 3—400 вольт (напр. с батареей карманных ламп или с анодной батареей) и заряжают в течение $3^1/_2$ час.; за это время устанавливается равновесие между эманацией и осадками с коротким периодом жизни (RaA + B + C). Затем делают несколько отсчетов, и по окончании измерения эманацию полностью тщательно выкачивают из прибора.

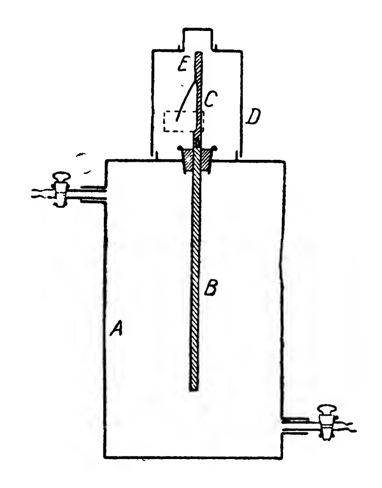


Рис. 572. Эманационный электрометр.

Препаратами сравнения служат нормальные растворы радия. Годные для многих целей стандартные растворы приготовляют растворением отвешенного количества (приблизительно 20 мг) урановой смолки с определенным содержанием урана; содержание радия в растворе находят при помощи постоянной Болтвуда, которая приводит к весовому отношению Ra : U в минералах первичных залежей, равному $3{,}33 \cdot 10^{-7}$. Готовые выверенные стандартные растворы радия, примерно в 10^{-6} мг Ra, можно получить в удобной упаковке в ВИМСе и Государственном Радиевом Институте. При соблюдении особых мер предосторожности [1] точность измерений можно довести до 1%.

Другие радиоактивные газы, как ThEm и гидриды радиоэлементов, [2] могут также быть измерены в эманационном электрометре.

II. Вычисление количества радиоэлементов

Общие указания относительно обозначения и вычисления количества радиоэлементов. Количества радиоэлементов, которые в весомых количествах трудно или совершенно недоступны, выражать абсолютным весом не принято; гораздо употребительнее пользоваться активностью, как мерилом количества. Так как в огромном большинстве случаев требуется производство измерений лишь с целью сравнения двух препаратов

---

[1] Ср. например, P. Ludewig и E. Lorenser. Z. Physik **13**, 284 (1923) W. Bothe, там же **16**, 266 (1923); **46**, 896 (1928).

[2] F. Paneth, Z. Elektrochem. **24**, 298 (1918); Ber. Dtsch. chem. Ges. **51, 1704** (1918).

между собою, то большей частью за относительную меру активности принимают число делений на шкале, на которое употребляемый прибор спадается в минуту под действием данного препарата, или же активность сравниваемого препарата сравнивают с активностью нормального препарата черной окиси урана U_3O_8, принятой за единицу. Последнее рекомендуется в тех случаях, когда два отдельных измерения, подлежащих сравнению, разделены большим промежутком времени, так что приходится учитывать возможные колебания чувствительности инструмента. Если же требуются данные об абсолютных количествах, то последние выражают весовым количеством какого-нибудь стандартного препарата (большей частью Ra), обладающим одинаковой активностью, т. е. «эквивалентым» испытуемому препарату; в этом же смысле говорят также о «количествах, находящихся в равновесии», если испытуемый препарат и стандартное вещество принадлежат к одному и тому же ряду распада. «Равная активность» обозначает при этом равное число распадающихся в секунду атомов. Ни в каком случае нельзя забывать, что α-излучающий препарат в электрометре может иметь в сто раз большее ионизирующее действие, чем «равноактивный» препарат, излучающий β-лучи. Легко видеть далее, что из двух различных препаратов равной активности меньший абсолютный вес имеет тот, который скорее распадается. Так, напр., 1 мг Ra — вполне заметное количество, в то время как количество RaC, находящееся в равновесии с 1 мг Ra, совершенно невидимо.

Вследствие наличия изменения активности во времени часто бывает необходимым на основании наблюденной активности рассчитывать активность, соответствующую другому времени — до или после измерения. Это возможно, если знать постоянные распада участвующих элементов. Простейшие и наиболее важные методы подобного расчета описаны ниже.

Свободный распад. Активность радиоэлемента, отделенного от своего материнского элемента, падает по закону логарифмической зависимости. Если a — непосредственно измеренная активность, то через промежуток времени t после измерения активность равна

$$a = a_0 e^{-\lambda t}$$

где λ — «постоянная распада» элемента. Момент времени, предшествующий измерению, надо считать отрицательным. Интервал времени, в течение которого активность падает до половины своей первоначальной величины, называется «периодом полураспада» T; часто он представляет более удобное мерило скорости распада, чем постоянная распада. Между λ и T имеет место соотношение:

$$T = \frac{0{,}6931}{\lambda}$$

Таблицы радиоактивных элементов, которые содержат постоянное распада, а также род и свойства характеристических излучений, имеются во всех специальных руководствах и у Kohlrausch'a. [1]

Очень удобно при более частых измерениях изолированных радиоэлементов применять графический метод экстраполяции. На координат-

---

[1] Сводную таблицу см., например, в Сборнике рефератов по химии, вып. «Радиоактивные элементы». Лен. Отд. ГХТИ, ОНТИ. 1934.

ную бумагу наносят «кривую спадания» k (рис. 573) данного вещества; измеряемую точку наносят на другой лист прозрачной координатной бумаги, в любом масштабе ординат, но в том же масштабе абсцисс, как и у кривой распада; этот лист накладывают на кривую таким образом, чтобы оси абсцисс x и x' совпадали, и перемещают лист в направлении оси абсцисс до тех пор, пока измеряемая точка A_1 не попадет на кривую.[1] Количество a в какой-либо момент времени t до или после измерения можно непосредственно отсчитать при помощи кривой k по масштабу ординат прозрачного листа. Если имеется много измеренных точек (A_1—A_4), то стараются возможно полнее совместить их с кривой; точность измерения благодаря этому значительно повышается.

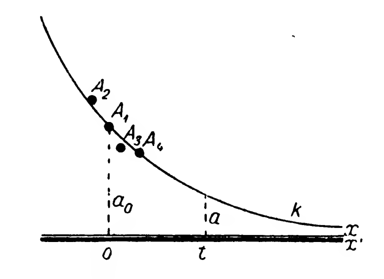


Рис. 573. «Кривая спадания».

Выделение из долговечного материнского вещества. (Пример: RaEm из Ra). Сравнивая элемент (с очень коротким периодом существования) с его материнским элементом, мы видим, что дочерний элемент образуется из изолированного материнского элемента по уравнению:

$$a = a_{\infty}(1 - e^{-\lambda t})$$

где λ — константа распада дочернего элемента и a_{∞} — «количество, находящееся в равновесии». Время t надо исчислять с того момента, когда материнский элемент был свободен от дочернего элемента. Если этот момент времени недостаточно точно известен, то нужны по крайней мере две измеренные точки A_1 и A_2 для того (рис. 574), чтобы установить кривую k. В этом случае:

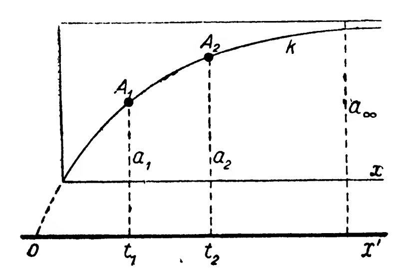


Рис. 574. Кривая определения накопления дочернего элемента из долговечного материнского вещества. Графическая экстраполяция.

$$a_{\infty} = \frac{a_2 - a_1 e^{-\lambda(t_2 - t_1)}}{1 - e^{-\lambda(t_2 - t_1)}}$$

Надежная экстраполяция возможна лишь в том случае, если измеренные точки отделены друг от друга промежутком времени порядка периода полураспада.

Графическая экстраполяция имеет и здесь, как и в предыдущем случае, большие преимущества; она очень удобна в тех случаях, когда имеются больше чем две измеренных точки. Прозрачный лист с измеренными точками накладывают на кривую k таким образом, чтобы она проходила через измеренные точки и чтобы при этом оси абсцисс были параллельны друг другу (не обязательно в этом случае, чтобы они совпадали). Масштаб ординат выбирают таким образом, чтобы наклон кривой на соответствующем месте был не особенно велик, но и не слишком мал;

[1] На рис. 573 и 574 то, что нанесено на прозрачном листке, обозначено жирно, нанесенное же на обычную координатную бумагу — тонкими линиями.

остальное в выборе масштаба не играет роли. Масштаб абсцисс (времена) следует принимать таким же, как и на исходной кривой. Такого рода экстраполяцией особенно часто пользуются для определения предполагаемой величины равновесия a_∞.

Общее правило: чем скорее элемент распадается в отделенном состоянии, тем скорее образуются новые количества его из материнского вещества.

Случай для двух последовательных элементов со сравнимыми скоростями распада. (Пример: образование ThC из ThB). Мы ограничимся практически очень важным случаем, когда материнский элемент является более долговечным. Если в начальный момент времени 0 мы имеем лишь один материнский элемент, то ко времени t количество a дочернего элемента равно:

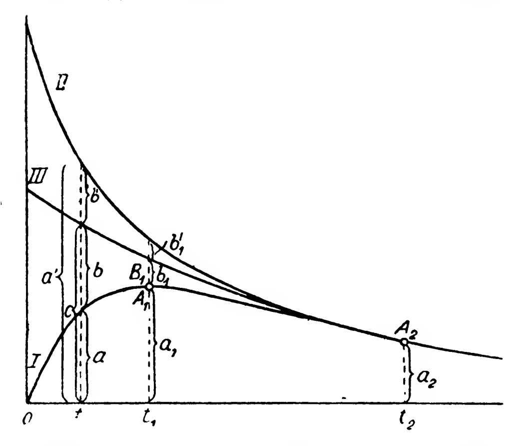


Рис. 575. Случай для двух последовательно протекающих процессов распада.

$$a = c_0 (e^{-\lambda t} - e^{-\lambda' t})$$

где c_0 — постоянная, λ — постоянная распада материнского элемента, λ' — постоянная дочернего элемента (рис. 575, кривая I). Вскоре после того, как максимум перейден, дочернее вещество практически распадается с периодом материнского вещества; отношение количеств обоих веществ тогда постоянно («подвижное равновесие»). Кривая I годится (с другой начальной точкой) также для всех случаев, где, хотя с самого начала уже имеется дочернее вещество, однако в меньшем количестве, чем при равновесии. Если, однако, вначале имеется больше дочернего вещества, чем это отвечает равновесию, то кривая активности дочернего вещества имеет вид кривой II; ее уравнение:

$$a' = c_0 e^{-\lambda t} + c_0' e^{-\lambda' t}$$

где c_0 и c_0' оба суть положительные постоянные. Кривая III изображает предельный случай, при котором оба элемента с самого начала находятся между собой в подвижном равновесии; следовательно оба исчезают по закону показательной функции с постоянной распада λ материнского вещества.

Количество дочернего вещества для какого-либо момента времени часто выражают в процентах от равновесного количества одновременно присутствующего материнского вещества (на рис. 575, следовательно, $100a/c$ и $100a'/c$). Чтобы иметь возможность определить в любое время t присутствующее количество a, требуются опять по крайней мере два измерения a_1 a_2 в различные моменты времени t_1 t_2. Так как вычисление вообще очень неудобно, то всюду, где возможно, делают второе измерение в более поздний момент t_2, при котором подвижное равновесие практически уже наступило (точка A_2). Тогда при помощи кривой спа-

дания материнского вещества (*III*) можно графически или помощью расчета обратно экстраполировать точку B_1 и определить разность $A_1B_1 = b_1$; так как разность обеих кривых *III* и *I* дает чистую кривую распада дочернего вещества, то можно определить эту разность b для времени t. Вычтя ее из количества равновесия c, мы получаем фактически присутствовавшее количество a. В случае кривой *II* определяют, соответственно, разности b_1' и b' и выводят $a' = c + b'$.

Пример. Препарат ThB + ThC дал в момент времени $t_1 = 1^h$: $a_1 = 17{,}0$ дел. шк./мин., в момент $t_2 = 7^h$: $a_2 = 15{,}0$ дел. шк./мин. Как велико было содержание ThC в препарате ко времени $t = 0$?

β-излучением ThB в сравнении с α-излучением ThC можно пренебречь. При $\lambda = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$ $= 0{,}0655$ h^{-1} и $\lambda_1 = 1{,}90 \cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$ $= 0{,}684$ h^{-1} мы имеем:

$$b_1 = a_2 e^{-\lambda(t_2-t_1)} - a_1 = 15{,}0 \cdot e^{0{,}0655 \cdot 6} - 17{,}0 = 5{,}22;$$
$$b = b_1 \cdot e^{\lambda' t_1} = 5{,}22 \cdot e^{0{,}684 \cdot 1} = 10{,}34;$$
$$c = a_2 \cdot e^{\lambda t_2} = 15{,}0 \cdot e^{0{,}0655 \cdot 7} = 23{,}73;$$
$$a = c - b = 13{,}39 \ \frac{\text{дел. шк.}}{\text{мин.}}$$

$100\, a/c = 56{,}4$ процентам равновесия.

Другой графический способ обладает тем преимуществом, что вторая измеренная точка может лежать произвольно; кроме того могут быть использованы более чем две измеренные точки. Первое, например, имеет значение при RaB + C, периоды которых так близки, что подвижное равновесие наступает только тогда, когда препарат потерял лишь незначительную долю своей первоначальной активности. Нормальные кривые *I*, *II*, *III* наносят на большой лист логарифмической координатной бумаги (с логарифмическим делением ординат); кривая *III* при этом переходит в прямую. Измеренные точки наносят на прозрачную логарифмическую бумагу с равными делениями, при чем взаимное положение точек не зависит от единицы ординат. В остальном поступают как и в предыдущем случае.

Случай, при котором имеется больше двух элементов. Если измеряемый элемент образуется из первоначально чистого материнского вещества, проходя стадии одного или нескольких промежуточных элементов, то с увеличением числа промежуточных элементов (напр. RaC из RaEm через RaA и RaB) расчет становится все более и более сложным. Таблицы для важнейших случаев можно найти например у Geiger и Makower (см. выше — перечень литературы). Согласно общему правилу в смеси генетически связанных между собой радиоэлементов наиболее долговечный из них постепенно сообщает всем остальным свой период. Если это состояние «подвижного равновесия» достигнуто, то состав смеси во времени остается постоянным.

Непрямое измерение. Целый ряд радиоэлементов измеряют не по их собственному излучению, но по излучению одного из их продуктов распада; например, ThB по α-излучению ThC; Ra — по γ-излучению RaC; Th — при помощи γ-излучения ThC''. Если эти продукты распада не находятся в равновесии с измеряемым веществом, то следует определить величину равновесия одним из вышеприведенных методов. При этом можно в случае Ra и RaTh, благодаря короткой жизни RaC и ThC'' и промежуточных продуктов, вычислять так, как если бы γ-лучи исходили из RaEm или, соответственно, из ThX и т. д.

III. Радиоактивные препараты

Меры предосторожности. При работе с сильными препаратами, особенно α-излучающими, надо по возможности избегать непосредственного действия лучей на кожу. При длительном интенсивном освещении через некоторое время на соответствующих местах появляется онемение, покалывание, атрофия мышц, а в тяжелых случаях — и открытые раны, которые очень трудно залечиваются. Для того, чтобы предохранить себя от этих воздействий, препараты берут длинными пинцетами, которые при работе с ценными препаратами полезно обтягивать резиной; очень удобны пинцеты, по своей конструкции сходные с штативными зажимами. Если пинцеты применять нельзя, то довольно хорошим предохранением являются резиновые пальцы (на большой, указательный и средний пальцы).

Радий, мезоторий и радиоторий являются теми тремя веществами, которые являются наиболее сильными источниками γ-лучей и служат исходным материалом для получения наиболее важных радиоактивных препаратов. Радий наиболее ценен, вследствие его долгого периода существования;[1] γ-лучи этих трех веществ трудно различимы друг от друга, потому что они почти одинаково жестки;[2] поэтому при закупке радиевых препаратов надо требовать гарантии в том, что они свободны от мезотория и радиотория. Ценность радиевого или радиоториевого препарата определяется, в первую очередь, интенсивностью его γ-излучения; ценность мезотория, несмотря на увеличивающееся вначале γ-излучение последнего, остается в течение ряда лет приблизительно равной, но затем уменьшается — после перехода через максимум активности, т. е. через 3 года. Концентрация препарата играет меньшую роль, по крайней мере постольку, поскольку она лежит не ниже известной границы (приблизительно 1 : 10); в виде какого химического соединения находится в препарате данный элемент (чаще всего — это бромид, хлорид, карбонат или сульфат), — почти никакого значения не имеет.

Единицей для всех трех веществ служит миллиграмм элемента радия; «1 мг MsTh» обозначает обыкновенно не один миллиграмм элемента MsTh, но то количество его, γ-излучение которого, измеренное сквозь пластинку в 5 мм свинца, отвечает таковому же из одного миллиграмма *элемента радия*. Ошибочно 1 мг MsTh иногда считают эквивалентным 1 мг $RaBr_2$ или даже $RaBr_2 \cdot 2H_2O$; истинный вес заключающегося в этом количестве MsTh составляет лишь несколько тысячных миллиграмма. То же относится и к радиоторию.

Свежеполученный мезоторий образует радиоторий, почему его γ-излучение в течение первых трех лет после отделения нарастает. Начиная с этого момента, γ-излучение снова падает, до периода существования мезотория (ср. II). Продажный мезоторий всегда содержит радий в заметном количестве.

Из старых препаратов мезотория радиоторий может быть отделен обыкновенными химическими методами. К раствору мезотория прибавляют небольшое количество хлористого алюминия и хлористого аммо-

[1] В настоящее время 1 мг радия-элемента стоит, примерно, 65 долларов; MsTh и RaTh — приблизительно 45 долларов.

[2] W. Bothe, Z. Physik 24, 10 (1924).

ния и осаждают аммиаком; RaTh находится в осадке; MsTh в фильтрате. Аммиак не должен содержать карбонатов во избежание выпадения в осадок MsTh.

Если препараты радия, мезотория или радиотория рассчитывают применять исключительно как источник γ-лучей, то лучше всего сохранять их запаянными в стеклянные трубочки со стенками, толщиной примерно в 0,5 мм. Применявшееся раньше впаивание платиновой проволочки (с целью выравнивания электрических зарядов) не рекомендуется, потому что оно повышает опасность поломки. [1] Самой надежной предосторожностью против самопроизвольного взрыва трубочки является тщательное высушивание вещества и трубочки перед запаиванием; высушивание исключает образование гремучего газа при хранении. Открывать высококонцентрированный препарат, в котором часто образуется большое внутреннее давление, должно только опытное лицо.

В случае повреждения ценного препарата надо избегать поспешных мероприятий: в большинстве случаев удается без больших потерь снова собрать рассыпанное вещество. Надо собрать вещество сухой кисточкой или, выждав наступления темноты, обследовать место, где произошло повреждение при помощи экрана из сернистого цинка. Вспышки на экране дают возможность заметить малейшие количества радиоактивного вещества на расстоянии нескольких сантиметров. Экран изготовляют, намазывая стеклянную пластинку тонким слоем лака и распыляя на нем цинковую обманку с большой высоты через кусок батиста. Сильно загрязненную мусором часть радиоактивного вещества рационально сохранять отдельно.

Эманация радия. Препарат радия, [1] предназначенный для периодического получения эманации, разлагают, если нужно, карбонатом калия-натрия, растворяют в соляной кислоте и раствор вносят в маленькую круглодонную колбочку; [2] раствор следует постоянно держать сильно солянокислым. Колбочка, объемом от 20 до 50 см^3, должна быть заполнена раствором примерно до половины. Ее припаивают к Теплеровскому ртутному насосу, вставив между ними кран, слегка смазанный жиром. Эвакуировав колбочку, кран закрывают. В колбе образуются значительные количества газа (несколько миллилитров) — главным образом CO_2 и гремучий газ (поэтому требуется осторожность при запаивании или при вскрывании стеклянного прибора открытым пламенем или помощью стеклянной капли!). Смесь газов, которая содержит и эманацию, откачивают и собирают в маленькую пробирку над ртутью (см. рис. 576). Вдвинув снизу маленькую чашечку *b*, можно убрать трубочку, не опасаясь потери эманации.

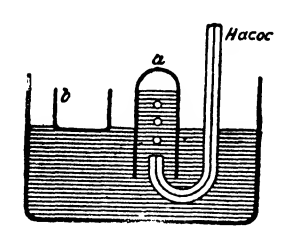


Рис. 576. Прибор для накапливания эманации.

[1] W. Bothe, Z. Elektrochem. **28**, 459 (1922).

[2] Растворение препаратов радия в большинстве случаев очень неприятная операция, требующая большой осторожности, — во-первых, из-за трудностей, связанных с вскрыванием трубочки (см. выше), во-вторых — вследствие стремления растворимых соединений радия со временем, под влиянием собственных излучений, переходить в нерастворимые. Старые препараты следует всегда поэтому разлагать, как описано в тексте.

Соответственно скорости распада эманации радия — нужно после каждого откачивания ждать примерно 4 дня, пока снова не соберется половина максимального количества эманации. При некотором навыке легко удается собирать до 70—80% равновесного количества.

Вообще твердые соли радия сильно окклюдируют эманацию; Hahn [1] описал специальные сушильные аппараты, из которых можно почти количественно извлечь эманацию.

Эманация радия представляет собой самый доступный и сильный источник α- и β-лучей; если эманация используется для получения лучей, ее следует подвергнуть очистке и перевести в маленькую, очень тонкостенную трубочку. Относительно изготовления таких трубочек и подробности о процессе очистки см., кроме приведенных в начале главы специальных работ, особенно у Travers'a. [2]

Находящееся в равновесии с одним мг радия количество RaEm называется «1 милликюри». В настоящее время за единицу концентрации RaEm (например, в водах источников), вместо прежде употреблявшейся «единицы Mache», служит «эман»; 1 эман = 0,27 единицы Mache = 10^{-7} милликюри/литр.

В с е р а б о т ы с б о л ь ш и м и, н е п л о т н о з а м к н у т ы м и п р е п а р а т а м и э м а н а ц и и н а д о п р о и з в о д и т ь в о с о б ы х п о м е щ е н и я х, в о з м о ж н о д а л ь ш е о т п о м е щ е н и й, в к о т о р ы х н а х о д я т с я и з м е р и т е л ь н ы е и н с т р у м е н т ы.

Радий B + C. Для получения «активного осадка» эманации радия в трубочку *a* (рис. 577) помещают цилиндр *c* из жести (рис. 577). Платиновую проволоку *d*, на которой должен быть собран осадок, впаивают в стеклянную трубку *e*, которая изолирует осадок от ртути и железного цилиндра. Проволоку соединяют с отрицательным полюсом, ртуть — с положительным полюсом сети. Чтобы избежать короткого замыкания, вдвигают жидкостное сопротивление *f*, т. е. U-образную трубку, примерно 10 см длиною, наполненную водопроводной водой, в которую погружены электроды. Примерно через три часа на платиновой проволоке собирается максимальное количество осадка; тогда его вынимают через ртуть. Для удаления эманации осадок надо слабо нагреть (не прокаливать!) или споласнуть спиртом. Если не требуется большой поверхностной концентрации, то вместо тонкой проволоки можно взять платиновую пластинку большого размера, согнутую в виде цилиндра; внешний железный цилиндр и электрическое поле в этом случае

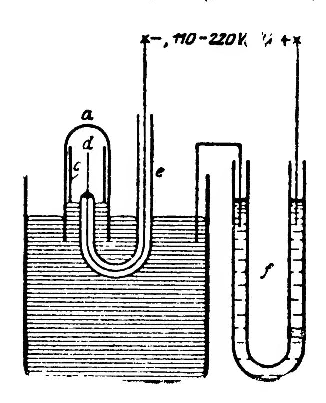


Рис. 577. Схема аппаратуры для получения активного осадка.

[1] O. H a h n, Ber. Berl. Akad. **1925**, 276.

[2] M. W. T r a v e r s, Experim. Untersuchung von Gasen (1905) (нем. перев.). Сравнительно простой метод очистки и аппаратуру без жирной смазки приводит C u r t i s s [J. opt. Soc. Am. **17**, 77 (1928)].

не нужны. Последующее концентрирование достигается растворением осадка и выпариванием полученного раствора. [1]

Сначала осадок содержит RaA + B + C; однако уже через 20 мин. RaA, имеющий короткий период существования, практически совершенно исчезает, так что остается только смесь RaB + C.

Чтоб получить чистый RaC, осадок, после исчезновения RaA, обрабатывают очень малым количеством горячей концентрированной соляной кислоты, раствор разбавляют водой, нейтрализуют до слабокислой реакции и в растворе двигают взад и вперед блестящую пластинку никкеля (метод Лерха); через несколько минут почти весь RaC осаждается на никкеле; далее пластинку споласкивают водой. Можно также слабокислый ($^1/_{10}$ норм.) раствор активного осадка подвергать электролизу с платиновым катодом в течение нескольких минут, при чем плотность тока не должна превышать 0,4 миллиампера на $см^2$. Прибавление следов хлористого свинца к раствору уменьшает опасность одновременного выделения RaB. Электролитическое осаждение чище: предпочтительнее пользоваться им особенно в том случае, если RaC должен быть снова переведен в раствор; он легко отделяется от платины, тогда как от свинца его отделить трудно.

RaB получают из раствора, освобожденного от RaC, подвергая этот раствор в течение нескольких минут в нагретом состоянии электролизу с платиновым катодом. Наиболее подходящей является плотность тока примерно в 1 миллиампер на $см^2$. Если требуется получить RaB, то при осаждении RaC свинец употреблять нельзя. [2]

Радий D может быть получен непосредственно из минералов; при обработке урановых руд он остается со свинцом; последний (так называемый «радиосвинец») содержит несколько 10^{-6}% RaD; 1000 г радиосвинца содержат таким образом RaD в количестве, равновесном примерно с 1 мг Ra. Дальнейшее концентрирование RaD и очистка его от свинца вследствие изотопии обоих веществ невозможна.

Очень концентрированные растворы RaD можно получать из радиевых препаратов, если возраст их исчисляется несколькими годами. [3] К слабому солянокислому раствору радия прибавляют 1 мг растворенного хлористого свинца и осаждают при нагревании сероводородной водой. Осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте, выпаривают досуха и снова растворяют в очень слабой соляной кислоте. Если раствор содержит кроме того медь (например в результате выделения RaF, см. дальше), ее удаляют прибавлением 3 мг хлористого алюминия, затем осаждают избытком аммиака и отфильтрованный осадок растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты. Таким путем можно получать растворы RaD, эквивалентные нескольким мг Ra при объеме всего лишь в несколько мл.

---

[1] H. Jedrzejowski, C. r. **182**, 1536 (1926). Метод получения из конденсированной эманации особо-концентрированного препарата RaB + C описан у H. Pettersson [Ber Wien. Akad. IIa, **132**, 55 (1923)]. Прибор для периодического получения активного осадка прямо из сухих препаратов радия описан у Erbacher, Philipp и Donat [Physikal. Z. **30**, 917 (1929)].

[2] Относительно получения чистого Ra B из Ra A при помощи «радиоактивного обратного удара» ср. Hahn и Meitner, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **11**, 55 (1909).

[3] A. S. Russell и J Chadwick, Phil. Mag. **27**, 112 (1914).

При наличии соответствующих условий следует предпочесть следующий электрохимический способ, особенно если требуется получить RaD из старых препаратов радия в возможно концентрированном виде. Описываемый ниже способ пригоден даже при таких минимальных количествах, которые сероводородом могут быть осаждены и отфильтрованы (см. вышеописанный способ) только после предварительного прибавления свинца. Работать этим способом можно чище и с меньшей опасностью для раствора радия. Способ этот основан на известном методе анодного осаждения радия D в виде перекиси свинца (PbO_2); данные относительно концентрации растворов, об электродах и т. д. приведены здесь для тех количественных отношений, которые обычно имеют место при получении радия D. Видоизменения в описанной методике, которые следует делать при работе с особо большими или очень малыми количествами радиевых солей, — ясны сами собой.

Препарат радия растворяют в разбавленной азотной кислоте и, для удаления часто присутствующих галоидов, раствор многократно выпаривают досуха с азотной кислотой. Употребляемый для электролиза раствор должен содержать 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 40 $см^3$ воды. Вместо катода употребляют платиновую жесть, размером 3 × 1,5 см, которую погружают не глубже 2 см для того, чтобы на удерживающей катод платиновой проволоке не получалась слишком большая плотность тока. Анод делать лучше всего из платиновой проволоки, толщиною в 0,6 мм, которую погружают на глубину в 1 см. При плотности тока $3 \cdot 10^{-4}$ ампер на 1 $см^2$ главное количество радия D осаждается на аноде при комнатной температуре в течение нескольких дней в виде желтого налета или — при бо́льших количествах — в виде чернокоричневой корочки; нагревание или помешивание раствора значительно ускоряет осаждение, однако повышает опасность разбрызгивания. Для того, чтобы полностью выделить радий D из раствора, рекомендуется по окончании первого электролиза воспользоваться таким же образом в виде анода второй и, если нужно, третьей проволокой; наконец, прибавив 1—2 миллиграмма свинца, его высаживают электролизом в виде перекиси; этот последний препарат, разумеется, является менее концентрированным. Катодная пластина в продолжение всего электролиза должна быть совершенно блестящей. Перекись радия D отделяется от проволок лучше всего растворением в слабой азотистой кислоте или пользуются свежеприготовленной смесью азотной кислоты и перекиси водорода; [1] перекись водорода предварительно тщательно освобождают от следов серной кислоты встряхиванием с углекислым барием.

Чтобы совершенно освободить RaD от окклюдированного радия, можно вновь высадить его из раствора в виде перекиси. Если он должен служить, как это обычно бывает, длительным источником получения RaE или полония, то лучше всего сохранять его не в виде перекиси, но в виде азотнокислого раствора, из которого затем удобно периодически получать RaE или, соответственно, полоний (см. ниже).

Из сильно загрязненных растворов можно сначала выделить RaD при плотности тока в десять раз большей, но при той же концентрации азотной кислоты, на платиновом катоде, затем растворить его и, нако-

---

[1] Schlossberg, Z. anal. Chem. 41, 735, 740 (1902).

нец, как указано выше, отделить на аноде.[1] Примесь ртути затрудняет выделение на аноде; ее можно удалить, высаживая свинец в щелочном растворе избытком сернистого калия или в уксуснокислом растворе — хромовокислым калием, при чем ртуть остается в растворе.

Слабые, но совершенно свободные от свинца препараты RaD дает эманация радия примерно в течение месяца в запаянной стеклянной или, лучше, кварцевой трубочке;[2] в результате распада эманации RaD осаждается на стенках в виде «долго живущего осадка» и может быть растворен в концентрированной азотной кислоте. Радиевый эквивалент таких препаратов составляет приблизительно $^1/_{2000}$ эквивалентного количества эманации, из которого образовался RaD.

Радий E образуется из RaD и может быть осажден из раствора последнего теми же способами, как и изотопный RaC из осадка эманации радия с коротким периодом существования, т. е. или погружением никкеля в раствор, или, что чище, при помощи электролиза с платиновым катодом (см. выше). Применяя никкель, раствор, покрытый стеклянной пластинкой, можно в целях получения больших выходов, поместить на водяную баню, оставив в нем никкель в течение примерно одного часа; активирующая никкелевая поверхность может быть в этом случае очень малой (несколько квадратных миллиметров). Радиосвинцом лучше пользоваться в азотнокислом растворе. Так как RaD очень долговечен, то из его раствора можно получить один за другим очень большое число препаратов RaE на протяжении нескольких дней.

Радий F (полоний). Препарат RaE через 6 недель полностью превращается в RaF. Более сильные препараты RaF получаются, если чистый раствор RaD оставить стоять в течение нескольких месяцев, а затем слабокислый (0,1 норм.) раствор подвергнуть электролизу с платиновым или (что еще лучше) золотым катодом; при этом плотность тока не должна превышать 0,01 миллиампера/см^2 для того, чтобы одновременно не осаждались также RaD + E. При отделении полония от золотого катода растворением в азотной кислоте следует соблюдать известную осторожность, чтобы не растворить следов золота. Последнее может в дальнейшем выпасть в осадок, увлекая за собою некоторые количества полония.

Из растворов, которые содержат кремневую кислоту, пыль или другие загрязняющие примеси, способные адсорбировать RaF, лучше всего осаждать последний на аноде в виде перекиси.[3] Способ этот подобен тому, который был описан выше для RaD. В случае, если раствор не совершенно свободен от галоидов, его выпаривают несколько раз с концентрированной азотной кислотой, не содержащей соляной; далее растворяют в малом количестве концентрированной азотной кислоты и разбавляют восьмикратным количеством воды. Затем прибавляют несколько миллиграммов окиси свинца (если раствор не содержит свинца уже в достаточном количестве) и подвергают электролизу при напряжении на клеммах в $2^1/_2$—3 вольт; катодом служит блестящая, анодом — матовая платиновая пластинка. Осадок перекиси на аноде, который содержит как

[1] O. Erbacher и K. Philipp, Z. Physik **51**, 309 (1928).
[2] v. Hevesy и Paneth, Physikal. Z. **15**, 797/801 (1914).
[3] F. Paneth и A. Johannsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2622 (1922).

RaF, так и свинец, растворяют в азотистой кислоте, выпаривают до начала кристаллизации и снова разводят водой. Из этого, теперь вполне чистого, раствора очень легко опять отделить RaF от свинца путем катодного осаждения, как описано выше. При применении растворов радиосвинца очень выгодно их сначала обогатить. Для этого его перекристаллизовывают в виде нитрата, при чем RaF остается в маточном растворе.

Очень быстро можно высадить RaF на меди, не применяя внешнего напряжения, просто двигая блестящую медную пластину в течение получаса в слабокислом растворе; метод этот однако имеет тот недостаток, что раствор загрязняется медью. Более чистым является метод, при котором зачищенная серебряная пластинка медленно вращается в горячем растворе RaD в $\frac{н.}{2}$ соляной кислоте (можно, например, подвесить пластинку на секундной стрелке будильника); при этом в течение нескольких часов происходит количественное выделение полония на серебре. Этот метод требует, однако, большой чистоты препарата RaD. Таким же образом, как из растворов RaD, можно выделять RaF непосредственно из старых радиевых растворов.

Торий X является изотопом Ra и MsTh; от радиотория его отделяют тем же химическим путем, как мезоторий.

Торий B + C получают из ThEm аналогичным образом, как их изотопы RaB + C из RaEm, однако различие в скоростях распада обусловливает необходимость в некотором видоизменении метода. Так как ThEm распадается очень быстро, она должна применяться в том же самом сосуде, в котором и образуется. В качестве эманирующего вещества проще и лучше всего пользоваться радиоторием. Мезоторий (старый), содержащий радиоторий, неудобен, потому что он всегда содержит радий, который загрязняет осадок RaB + C. ThX имеет тот недостаток, что он уже в течение суток заметно распадается, однако во всем остальном он вполне пригоден. Употребляют не растворы его, как при Ra, но твердое вещество, — именно лучше всего в виде в л а ж н о й гидроокиси, потому что эта последняя легче всего отдает эманацию.[1] Вещество распределяют возможно тонким слоем и помещают на закрытое дно латунного цилиндра, диаметром в 3—5 см и высотою в 5—10 см (рис. 578). Сверху цилиндр закрывают снимающейся эбонитовой пробкой, через которую проведена проволока; к этой проволоке прикреплена активирующая платиновая проволока. Последнюю соединяют с отрицательным полюсом, латунный цилиндр — с положительным полюсом осветительной сети (включить сопротивление!).

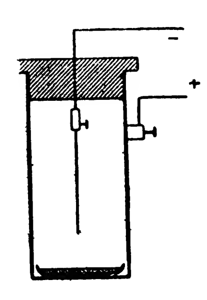


Рис. 578. Прибор для получения ThB + C.

Даже без применения электрического поля можно получить хорошие выходы (правда, получаются препараты с меньшей поверхностной концентрацией), если эманирующее вещество поместить в плоскую чашку

[1] Постоянная степень влажности достигается по O. H a h n'y [Z. Elektrochem. **29**, 190 (1923)] тем, что всю описанную ниже установку помещают в эксикатор с разведенной серной кислотой удельного веса 1,336 («гигростат»).

Петри или на часовое стекло и покрыть платиновой пластинкой. После 10-часовой экспозиции осаждается половина максимального количества ThB + C. Максимальное количество практически достигается лишь в течение примерно трех дней. Так как и ThEm и ThA распадаются очень быстро, то уже очень скоро, после того как платиновая проволока или пластина вынута, на ней остается лишь ThB + C. Отделение ThB от ThC производится точно так же, как RaB от RaC.

Актиний B + C получают точно таким же образом, как и их изотопы ThB + C, заменяя препарат тория влажным препаратом актиния. Активирование продолжается три часа.

Актиний C″ — наиболее доступный изотоп таллия — получается из осадка AcB + C при помощи радиоактивного «обратного удара». [1]

Уран X_1. К нагретому раствору 1 г азотнокислого уранила и 10 мг хлорного железа в 50 мл воды прибавляют при нагревании и при постоянном помешивании концентрированный аммиачный раствор углекислого аммония до тех пор, пока выпавшая сначала гидроокись снова не растворится. Осадок, который содержит UX_1, хорошо промывают углекислым аммонием и высушивают. Полученное из исходного раствора 1 г урана количество UX_1 эквивалентно $3 \cdot 10^{-4}$ мг Ra.

Перевод радиоэлементов в газообразные химические соединения. См. об этом IV.

IV. Применение радиоактивных методов к физико-химическим проблемам

Чувствительность количественного определения при помощи электроскопа. Электроскопическое обнаружение радиоэлементов по чувствительности оставляет далеко позади себя все остальные как химические, так и физические методы. Отметим, например, что RaD, измеряемый при помощи β-лучей RaE, можно легко измерять уже в количестве 10^{-10} грамма, RaC при помощи его β-лучей — уже в количестве 10^{-17} грамма. Чувствительность при лучах одного и того же рода приблизительно пропорциональна постоянной распада: измерения α-лучей приблизительно в 100 раз чувствительнее, чем измерения β-лучей.

Большое преимущество электроскопических количественных измерений состоит в том, что в их выполнении не мешают загрязнения неактивными элементами. Загрязнения же радиоактивными веществами всегда легко устранить.

Радиоактивные индикаторы. На исключительной чувствительности электроскопических количественных измерений и на явлении изотопии между радиоактивными и обыкновенными элементами основано применение радиоэлементов в качестве «индикаторов». [2] Так как мы имеем здесь дело с методом, значительно облегчившим разрешение различных

---

[1] O. Hahn и L. Meitner, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **11**, 55 (1909).

[2] Краткая сводка примеров применения радиоэлементов в качестве индикаторов в различных областях приведена у F. Paneth, Z. angew. Chem. **42**, 189 (1929). Подробнее об этих опытах см. F. Paneth и W. Bothe, [Stählers Handbuch d. Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie, II 2, 1027 (1925)] и F. Paneth, «Radio-Elements as Indicators and Other Selected Topics in Inorganic Chemistry» (Лекции; Нью-Йорк 1928).

физико-химических задач и который несомненно найдет применение еще в других аналогичных случаях, то здесь следует остановиться на нем несколько подробнее.

a) Можно исследовать поведение обыкновенного элемента в высшей степени слабых концентрациях, если заменить его химически идентичным с ним «изотопным» радиоэлементом.

b) В случае, где желательно определить очень малую долю весомого количества обыкновенного элемента (отделенную посредством растворения, диффузии или т. п.), можно прибавить к этому элементу перед опытом соответственное количество изотопного радиоэлемента в качестве индикатора.

c) Наконец, тот факт, что радиоактивные атомы «отмечаются» своей способностью излучать в противовес атомам неактивного изотопа, можно использовать, чтобы исследовать обмен между химически-однородными ионами.

Эти методы, разумеется, ограничены теми элементами, для которых существуют изотопы — радиоактивные элементы. В качестве индикаторов практическое значение имеют главным образом следующие:

Для таллия: AcC″
» свинца: RaB, RaD, ThB, AcB
» висмута: RaC, RaE, ThC, AcC
» тория: UX_1, (RaTh), RaAc, (Jo).

Радиоторий и ионий, вследствие их дороговизны, редко применяются. Относительно методов измерений перечисленных индикаторов нужно в частности заметить следующее.

RaE и AcC″ измеряются непосредственно при помощи их собственных β-излучений, так же как RaTh и RaAc — при помощи их α-излучений. Оба последних элемента должны быть выделены непосредственно перед самым опытом; опыт должен быть проведен быстро, потому что иначе могут в значительном количестве образоваться тоже α-излучающие следующие за ними продукты распада — ThX или, соответственно, AcX.

UX_1 практически не дает лучей и потому измеряется при помощи β-лучей UX_2, который спустя приблизительно 10 мин. после отделения UX_1 уже присутствует в равновесном количестве.

Практически не дающий лучей RaD измеряют при помощи одного из его продуктов распада — RaE или RaF; β-излучающий RaE требует приблизительно шесть недель, α-излучающий RaF — $2^1/_2$ года для того, чтобы войти в равновесие с RaD; в связи с такими длинными промежутками времени значения равновесия в большинстве случаев определяют экстраполяцией из многих измерений (ср. II).

RaB, ThB, AcB тоже измеряются при помощи их α-излучающих продуктов распада: RaC, ThC, AcC. У ThB и AcB можно дождаться равновесия и затем мерить, после чего нужно вносить поправку на происшедшее за это время спадание; для ThB достаточно обождать 7 час., для AcB — 15 мин. При RaB радиоактивное равновесие устанавливается очень медленно, почему необходимо делать несколько измерений в различные моменты времени с тем, чтобы из них определить экстраполяцией величину равновесия. При этом очень удобен данный выше (II) графический метод, при котором пользуются логарифмическим приемом. При

работе с RaB необходимо озаботиться, чтобы загрязнение препарата Ra-эманацией и RaA были исключены (ср. III).

RaC, ThC, AcC могут быть измеряемы непосредственно при помощи их α-лучей. Однако здесь можно избежать хлопотливых операций отделения их из активного осадка, если пользоваться смесями $B + C$ и применять описанный выше способ вычисления для двух последовательных радиоэлементов. То обстоятельство, что таким путем одновременно исследуются и свинцовый и висмутовый изотоп, во многих случаях вовсе не является нежелательным.

Выбор индикатора целиком зависит от намеченного способа исследования. Элементы с очень коротким периодом существования часто неудобны потому, что их активность в продолжение опыта изменяется слишком сильно. С другой стороны, долговечные элементы часто исключаются по той причине, что их очень трудно получить в достаточном количестве и это обходится слишком дорого. Это особенно относится к тому случаю, когда намечены длинные серии опытов с все новыми и новыми веществами, потому что долговечный элемент лишь очень медленно образуется снова в освобожденном от него материнском веществе; так, например, в большинстве случаев в качестве свинцового изотопа предпочтительнее пользоваться B-продуктами, а не радием D. [1]

Точно так же и количество радиоэлемента или, соответственно, отношение смеси неактивного элемента и индикатора находится в полной зависимости от цели исследования. Во всяком случае активность пробы вещества, подлежащей измерению электроскопически, не должна быть ни слишком велика, ни слишком мала (ср. I). Правильный выбор этих отношений требует, конечно, нескольких предварительных испытаний.

Ниже мы приводим примеры для каждого из трех вышеперечисленных способов применения радиоактивных индикаторов, при чем настолько простые для выполнения, что они могут служить учебной задачей на занятиях в физико-химической лаборатории.

а) Обнаружение присутствия водородистого свинца и водородистого висмута. В кислый раствор ThB + C постепенно вносят (совершенно исключив доступ воздуха) порошок магния; образующийся водород содержит водородистый ThB и водородистый ThC. В качестве сосуда для образования газа очень пригодна трехгорлая Вульфова склянка, которая предварительно должна быть основательно промыта чистым водородом. [2]

Определение водородистых соединений производят следующим образом: образующиеся газы пропускают через трубку Марша (из тугоплавкого стекла), нагреваемую бунзеновской горелкой в одном месте. При этом образуется невидимый на-глаз налет («зеркало») ThB + C; кривую исчезновения последнего электроскопически улавливают и изучают, разбив предварительно трубку. [3] Таким же путем удается получить во-

---

[1] Ср., однако, G. v. Hevesy, Z. Elektrochem. **26**, 363 (1920); J. Groh и G. v. Hevesy, Ann. Physik **63**, 85 (1920).

[2] F. Paneth, A. Johannsen и M. Matthies, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 769 (1922).

[3] F. Paneth и O. Nörring, там же **53**, 1693 (1920).

дородистый RaC и водородистый полоний.[1] Выходы во всех случаях бывают порядка величины 1‰.

b) Определение растворимости по трудно растворимым солям (например хромовокислого свинца). [2] Приготовляют раствор радиоэлемента изотопного с катионом; концентрацию раствора определяют в произвольных единицах (например число делений шкалы в минуту) таким путем: пробу наносят пипеткой на часовое стекло, выпаривают и измеряют электроскопически. Этот раствор применяют в качестве индикатора для раствора катиона и полностью осаждают исследуемую соль. Отфильтровав и отмыв соль, ее взбалтывают, как обыкновенно, в термостате с растворителем, затем из этого раствора снова отбирают пробу на часовое стекло, выпаривают и измеряют. Способ вычисления выводится сам собою из того, что раз установившееся прибавлением индикатора к исходному раствору количественное отношение между индикатором и катионом остается постоянным при всех операциях.

c) Обмен ионами. Часть раствора азотнокислого свинца, индикатором для которого послужил ThB, смешивают с эквимолекулярным раствором неактивного хлористого свинца; в течение 15 мин. раствор поддерживают нагретым, и затем хлористый свинец выкристаллизовывается. Этот последний в электроскопе оказывается активным. Одновременно переводят остаток такого индицированного раствора азотнокислого свинца в хлорид и этот последний тоже измеряют электроскопически. Сравнение обеих активностей показывает, что ThB равномерно распределился между хлоридом и нитратом.

Этот способ дает возможность разрешить вопрос об обмене даже в тех случаях, где теория диссоциации не может дать надежного ответа. [3]

Совершенно аналогичным образом можно определять адсорбирующую поверхность порошков и изменения этой последней. [4] Сюда относится также исследование обмена ионов в твердых солях, [5] а также явлений самодиффузии. [6]

Другие области применения радиоактивных индикаторов: исследование явлений «захвата» при реакциях осаждения; [7] микрометоды, например для определения минимальных количеств азота и углекислого

---

[1] F. Paneth и A. Johannsen, там же **55**, 2622 (1922).

[2] G. v. Hevesy и F. Paneth, Z. anorg. Chem. **82**, 323. (1913); G. v. Hevesy и E. Rona, Z. physikal Chem. **89**, 294 и 303 (1915).

[3] G. v. Hevesy и L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 410 (1920); Z. Elektrochem. **26**, 151 (1920); E. Zintl и A. Rauch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1739 (1924).

[4] F. Paneth, Z. Elektrochem. **28**, 113 (1922); F. Paneth и W. Vorwerk, Z. physikal. Ch. **101**, 445 и 480 (1922); F. Paneth и W. Thimann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1215 (1924); W. A. Koehler и J. H. Mathews, J. Am. chem. Soc. **46**, 1158 (1924); W. A. Koehler, J. Am. Ceram. Soc. **9**, 437 (1926); O. Hahn и O. Müller, Z. Elektrochem. **27**, 189 (1923); O. Hahn, Lieb. Ann. **440**, 121 (1924); O. Hahn, Naturwiss. **12**, 1140 (1924); O. Hahn и M. Biltz, Z. physikal, Chem. **126**, 323 (1927); V. M. Biltz, Z. physikal. Chem. **126**, 356 (1927); O. Hahn, Lieb. Ann. **462**, 174 (1928); O. Hahn и O. Müller, Naturw. **17**, 295 (1929).

[5] G. v. Hevesy, Z. Physik **2**, 148 (1920); Ber. Wien Akad. (IIa) **129**, 549 (1920).

[6] G. v. Hevesy, Z. Elektrochem. **26**, 363 (1920); Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd. **3**, H,.12; J. Groh и G. v. Hevesy, Ann. Physik **63**, 85 (1920).

[7] K. Horovitz и F. Paneth, Z. physikal. Chem. **89**, 513 (1915); F. Paneth, Physikal, Z. **15**, 924 (1924); Jahrb. d. Rad. и Elektr. **11**, 451 (1914); K. Fajans и F. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 700 (1915).

газа; [1] удерживание следов вещества фильтрами, пипетками и т. п.; [2] скорость осаждения и растворения тонких слоев; [3] коллоидная химия самых слабых концентраций; [4] диффузия идеально разбавленных растворов; [5] образование сплавов при низких температурах; [6] электрохимия исключительно малых количеств; [7] газопроницаемость мембран; [8] изменение поверхностей осадков; [9] абсорбция свинца и висмута в растительных и животных тканях; [10] определение количества крови в живых организмах.[11]

Глава 23

Оптические измерения[12]

Общие данные относительно оптических приборов и обращения с ними. Оптические приборы дают возможность изучать свойства вещества двояким путем: они либо усиливают естественную способность глаза распознавать форму, яркость и окраску объектов, либо позволяют обнаруживать и измерять также и такие оптические свойства, которые глаз человека вообще не в состоянии ощутить.

Вспомогательными средствами при оптических измерениях служат, вообще говоря, линзы, зеркала, призмы, диафрагмы (для пространственного отграничения поля зрения) и светофильтры (для выделения ограниченных участков спектра). Чтобы понять устройство оптического прибора, очень полезно точно уяснить себе ход лучей на схематических чертежах и, если возможно, построить примитивную модель соответственного прибора с необходимыми оптическими частями, смонтированными простейшими способами — при помощи дерева, картона и т. п.

---

[1] R. Ehrenberg, Bioch. Z. **164**, 183 (1925); **172**, 10 (1926); **183**, 63 и 68 (1927); **197**, 467 (1928); Z. ges. exp. Medizin **56**, 466 (1927).

[2] G. v, Hevesy (частн. сообщ.).

[3] G. v. Hevesy и E. Rona, Z. physikal. Chem. **89**, 294 и 303 (1915).

[4] F. Paneth, Koll. Z. **13**, 1 и 297 (1913); T. Godlewski, там же **14**, 229 (1914); G. v. Hevesy, Physikal. Z. **14**, 1202 (1913); Ber. Wien Akad. (IIa) **127**, 1787 (1918); H. Lachs, Koll. Z. **21**, 165 (1917); H. Lachs и H. Herszfinkel, J. Physique Rad. **2**, 297 (1921).

[5] G. v. Hevesy, Physikal. Z. **14**, 49 и 1202 (1913).

[6] T. Godlewski, Ber. Wien. Akad. **125** (IIa), 137 (1916); R. W. Lawson, там же **127** (IIa), 1315 (1918).

[7] G. v. Hevesy, Phil. Mag. **33**, 628 (1912); Z. Elektrochem. **18**, 546 (1912); Physikal. Z. **16**, 52 (1915); G. v. Hevesy и F. Paneth, Monatsh. Chem. **34**, 1593 (1913); **36**, 45 и 75 (1915).

[8] F. Paneth, Z. angew. Chem. **35**, 549 (1922).

[9] O. Hahn, Z. Elektrochem. **29**, 189 (1923).

[10] G. v. Hevesy, Bioch. J. **17**, 439 (1923); J. A. Christiansen, G. Hevesy и S. Lomholt, C. r. **178**, 1324; **179**, 291 (1924); S. Lomholt, Biochem. J. **18**, 693 (1924); B. Behrens, Arch. exper. Pathologie и Pharmakologie **109**, 332 (1925).

[11] R. Ehrenberg, Klinische Wochenschrift **7**, 847 (1928).

[12] Более подробные данные относительно методов, разбираемых в этом отделе, см. у Вейгерта, «Оптические методы химии“ Русс. перев. под ред. Завриева, Лебедева и Лялякова; Л. О. ГХТИ ОНТИ (1934).

Самые измерения, однако, можно производить лишь при помощи приборов, построенных оптико-механическими заводами специально для той или иной цели. В настоящее время, при проектировании новых конструкций оптических приборов, намечается тенденция изготовлять специализованные инструменты с высокой степенью совершенства. Имеющиеся в продаже «универсальные» приборы, которые могут служить для нескольких целей одновременно, можно рекомендовать только в тех случаях, когда средства лаборатории не дают возможности приобрести несколько специальных приборов. Возможность использовать прибор различным образом, путем внесения в него незначительных изменений, обычно идет за счет совершенства прибора в каждом из его специальных применений. Если применение прибора для каких-либо других целей требует замены важных оптических частей, то делать это следует лишь в таких случаях, в которых эта смена может быть произведена точно, без подгонки частей и т. п. При покупке прибора непременно следует в этом убедиться.

Кроме того, в современных приборах все оптические части обычно принято монтировать таким образом, что при пользовании прибором они трудно доступны. Только винты, рычаги, барабаны с делениями и пр., необходимые для производства самых измерений, оставляются открытыми; собственно оптические части прибора скрыты и извне недоступны; поэтому особенно важно заранее изучить действие приборов по чертежам или на моделях. За исключением случаев, в которых то или иное приспособление для юстировки прибора специально оставляются открытым для того, чтобы эту юстировку производил сам работающий, — выверки прибора не требуется, если, конечно, он выпущен в продажу солидным оптическим заводом. Аппараты в большинстве случаев портятся при вывинчивании линз и других частей для очистки; кроме того безусловно нужно избегать вносить хотя бы и незначительные изменения в приборы, сконструированные для какой-либо определенной цели, чтобы приспособить их для другой цели. Даже в руках очень опытного механика ценность прибора в отношении его первоначального назначения может при этом в значительной мере понизиться.

Пользование оптическими приборами и хранение их должны производиться с максимальной осторожностью. В нерабочем состоянии приборы должны сохраняться в особых футлярах, в закрытом шкафу или, по крайней мере, под чехлом, предохраняющим их от пыли. Когда прибор надо выставить для работы, переносить его можно только, взяв его за подставку или за рукоятку, которыми приборы специально для этого снабжаются. Все необходимые, часто сменяемые части, принадлежащие к определенным аппаратам (напр. у поляризационных микроскопов), если они не имеют особого места в футляре основного прибора, нужно сохранять, точно пометив каждую деталь, потому что при утере их ценность всего прибора понижается. Приборами надо пользоваться по возможности не в самом химическом рабочем помещении; кроме того они должны быть предохранены от действия паров от обычно применяемых источников света (пламя, содержащее соли; открытая вольтова дуга и пр.), а также от сильного табачного дыма, потому что помутнение поверхности линз может легко исказить результаты измерений.

Так как оптические измерения, при которых наблюдатель часто це-

лыми днями должен находиться в затемненном помещении, почти всегда являются очень утомительными, следует устранять все, что без надобности затрудняет работу. Сюда при визуальных наблюдениях относится прежде всего неудобная установка прибора, на неправильном уровне. В этом отношении очень выгодно зрительную трубу устанавливать наклонно. Наблюдатель должен тщательно следить за субъективной точностью измерений, проверяя ее на протяжении всей серии наблюдений. С этой целью нужно время от времени измерять один и тот же неизменяющийся объект. Если будет найдено, что расхождения между отдельными измерениями через продолжительное время делаются бо̀льшими, чем вначале, то надо прервать работу, если только исследуемая система это позволяет. Если же этого нельзя сделать (например при оптическом наблюдении за протеканием того или иного процесса во времени), то в записях надо оговорить понизившуюся точность измерений, вызванную утомлением.

Кроме того следует обращать внимание на правильное освещение круга с делениями и шкалы для отсчетов. Так как в большинстве случаев наблюдению подвергаются относительно слабые световые явления в затемненном помещении, то следует стараться не ослеплять осветительной лампой глаз, адаптированный на темноту. Лампа, освещающая шкалы, должна поэтому иметь небольшую силу света и должна быть закрыта черной бумагой таким образом, чтобы только деления и тетрадь наблюдателя были освещены в достаточной мере. Употреблять маленькие электрические карманные фонари, при пользовании которыми нужно каждый раз снова отыскивать деления, не рекомендуется. При сколько-нибудь длительном ряде наблюдений следует применять неподвижно смонтированную лампу для освещения шкалы, снабженную выключателем, который должен быть помещен таким образом, чтобы рука могла его достать сразу, не отыскивая.

Так как, особенно при фотометрировании слабых световых явлений, чувствительность глаза в состоянии темновой адаптации может быть нарушена даже слабым освещением делений и тетради для записи, — выгодно самое наблюдение делать одним глазом, а отсчет — другим. Для этой цели глаз, которым ведется наблюдение, закрывают удобной повязкой с отверстием, которое во время отсчета закрывают крышкой для фотографического объектива или примитивным моментальным затвором с проволочным спуском. Глаз, которым наблюдают, остается благодаря этому длительно адаптированным на темноту, что часто может значительно повысить точность измерений. (Частное сообщение А. Кольрауша).

Оптические исследования требуют во всех случаях возможно лучшего освещения объекта; для глаза наблюдателя оно должно быть заэкранировано. Приспособления для освещения в некоторых современных измерительных приборах приделаны к самому прибору. Правда это не всегда возможно, так как во многих случаях, особенно при спектроскопических работах, разнообразные источники света и представляют собой собственно объект для исследования. Следовательно в устройстве важных вспомогательных приспособлений для освещения исследователь сравнительно свободен, а полное использование всех возможностей оптического прибора в сильной степени зависит от правильного устройства

осветительных приспособлений. Их надо ставить в связь с общей конструкцией прибора, и в большинстве случаев достаточно бывает нескольких линз с различным фокусным расстоянием для того, чтобы достигнуть желаемой цели.

Ход лучей в специальных оптических приборах вкратце описан ниже; его всегда легко, зная фокусные расстояния отдельных линз и расстояния отдельных частей, построить по правилам геометрической оптики.

Зрительная труба, зрачок входной и выходной. В качестве примера рассмотрим ход лучей в некоторых простых оптических приборах. При этом уместно упомянуть введенное Аббе очень существенное понятие о з р а ч к е; знакомство с ним очень важно, особенно для установки правильного освещения. Зрительная труба имеет целью увеличивать отдаленные предметы, т. е. дать возможность наблюдать их под бо́льшим углом зрения. Это достигается, как известно из оптики, получением действительного изображения отдаленного предмета при помощи собирательной линзы — объектива; изображение рассматривают через лупу (окуляр). Действительное изображение расположено на расстоянии меньшем фокусного расстояния линзы лупы, а окулярная лупа дает его изображение увеличенным и мнимым в расстоянии наилучшего видения. Но окулярная лупа дает также изображение линзы объектива и отбрасывает действительное изображение оправы объектива. Последнее можно отчетливо видеть в каждой зрительной трубе перед окуляром в виде Р а м с д е н о в с к о г о или о к у л я р н о г о к р у г а, который можно уловить на матовом стекле. Это —«в ы х о д н о й з р а ч о к» зрительной трубы, и все световые лучи, которые вступают в объектив зрительной трубы, должны проходить в пределах изображения линзы объектива, т. е. внутри выходного зрачка. Отверстие объектива является «входным зрачком». Край объектива, телесная диафрагма, одновременно является «входным отверстием» и, следовательно, ограничивает количество лучей, которые вообще попадают в зрительную трубу.

Только лучи, выходящие из одинаково освещенных точек предмета и прошедшие через в е с ь входной зрачок и, кроме того, через окуляр, — могут в зрительной трубе казаться одинаково освещенными. Место всех этих лучей в пределах зрительной трубы ограничено телесной диафрагмой — «д и а ф р а г м о й п о л я з р е н и я». Величина определенной таким образом (только она одна и принимается в расчет при фотометрических измерениях) части поля зрения зависит от относительных размеров отверстий и фокусных расстояний объектива и окуляра, и все старания при конструировании оптических приборов направлены к тому, чтобы сделать поле зрения возможно равномерным и большим.

Яркость изображения растет с величиной свободного отверстия объектива. Вместе с тем растет и поверхность выходного зрачка. Выходящие из него лучи должны, однако, для того, чтобы было возможно наблюдать их через окуляр, проникать также через отверстие зрачка глаза — входной зрачок глаза. Отсюда следует, что никакого смысла не имеет увеличивать отверстие объектива зрительной трубы больше, чем до тех размеров, при которых выходной зрачок принимает величину нормально открытого глазного зрачка.

Плоскость глазного зрачка должна совпадать с плоскостью выходного зрачка зрительной трубы, что достигается при помощи наружной

части (чашечки) оправы окуляра, определяющей положение глаза. Если глаз помещается слишком далеко, то в него попадают только лучи, соответствующие внутренней части поля зрения. Поле зрения «в и н ь е т и р о в а н о» выходным зрачком.

На рис. 579 ход лучей в зрительной трубе изображен схематически так, как это имеет место в действительности. На рисунке косой штриховкой отмечен отдельно ход лучей от самой крайней точки объекта A_1, от которой лучи проходят через все отверстие входного зрачка, образуют точку A_2 действительного изображения в диафрагме поля зрения A_2B_2 и точку действительного изображения A_3 на дне глаза, которая соответствует точке мнимого изображения A_4. Кроме того, на рис. показан ход лучей от крайней точки E_1 (самого входного зрачка), который образует точку действительного изображения E_2 выходного зрачка зритель-

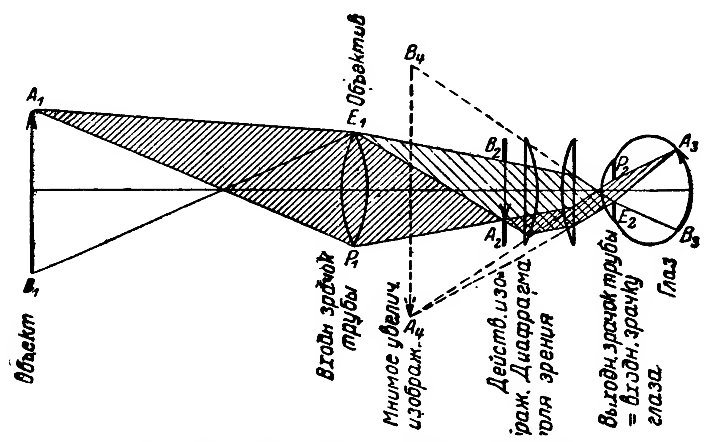


Рис. 579. Ход лучей в зрительной трубе.

ной трубы, являющуюся одновременно точкой телесного входного зрачка глаза. Ход лучей в области мнимых изображений обозначен пунктиром.

Наблюдающий глаз является вторым оптическим инструментом, который функционирует вместе с зрительной трубой. Если имеет место упомянутый выше случай, когда глазной зрачок меньше, чем окулярный круг, то входным зрачком для всей этой сложной оптической системы (зрительная труба + глаз) будет уже не все отверстие объектива, а отброшенное от окуляра действительное увеличенное изображение глазного зрачка в плоскости объектива, и яркость изображения соответственно будет меньше. Входное отверстие в этом случае больше, чем входной зрачок. Эти соотношения имеют общее значение, и потому входным зрачком простого или сложного прибора называют всегда телесную диафрагму, наиболее суживающую вход лучей, или ее оптическое изображение. Максимальное количество лучей, которое вообще может проникнуть в прибор, ограничивается входным отверстием; это отверстие может быть или больше или меньше входного зрачка.

Лупа. У простой линзы входной зрачок, входное отверстие и выходной зрачок одновременно совпадают с краем линзы. Если же употреблять линзу в качестве «лупы», т. е. комбинировать ее с глазом, зрачок

которого, вообще говоря, мал, то в приборе, составленном из линзы и глаза, величина глазного зрачка определяет величину и положение входного зрачка лупы, который здесь представляет собой не что иное, как мнимое изображение глазного зрачка, отбрасываемое линзой. Рассматривая действие лупы, нужно принимать во внимание только лучи объекта, направленные к этому мнимому входному зрачку, который, следовательно, лежит п о з а д и выходного зрачка. (Подробности относительно наблюдений через лупу см. в руководствах по оптике).

Фотографический объектив самый известный вид «п р о е к ц и о н н о й с и с т е м ы». Для того, чтобы легко ориентироваться относительно положения зрачков, нужно сравнить оптическую фотокомбинацию (объектив + фотографическая пластинка) или простейшую проекционную комбинацию (проекционную систему + экран, на котором получается изображение) с диоптрическим аппаратом глаза. У простой недиафрагмированной ландшафтной линзы свободное отверстие линзы является входным зрачком. В сложном фотографическом объективе обычно д и а ф р а г м а, как «а п е р т у р н а я д и а ф р а г м а», определяет собой величину наименьшего телесного угла лучей. Входной зрачок тогда будет мнимым изображением диафрагмы, отброшенным передними линзами фотографического объектива, а выходной зрачок — ее мнимое изображение, получаемое от задних линз. Входной и выходной зрачок являются, следовательно, мнимыми, и выходной зрачок лежит в направлении лучей, как у лупы, позади выходного зрачка.

Конденсор. Следует иметь в виду один важный для осветительных приспособлений случай, когда входной зрачок глаза помещается на месте диафрагмы поля зрения зрительной трубы, — когда, следовательно, изображение объекта получается не на сетчатой оболочке глаза, а на плоскости зрачка. Так как размеры плоскости поля зрения выбираются такими, чтобы в ее пределах изображение каждой отдельной точки объекта получалось посредством в с е г о о т в е р с т и я о б ъ е к т и в а, то объектив, который глазной линзой отображается на сетчатой оболочке, будет казаться совершенно равномерно освещенным в случае, если во входной зрачок попадают только лучи, идущие от объекта. Если наблюдаемый объект является самосветящимся, как например, нить лампочки накаливания, то совершенно нельзя разглядеть его структуры: линза объектива при описанном положении глаза кажется ослепительно яркой, равномерно светящейся поверхностью, т. е. играет роль «конденсора».

Так как большинство применяемых при оптических измерениях источников света имеет однородную, неравномерную структуру, а в то же время все поляриметрические, фотометрические и микроскопические измерения требуют р а в н о м е р н о с в е т я щ е й с я п о в е р х н о с т и или фона, то описанное устройство дает удобный метод получения плоско и равномерно светящегося промежуточного источника света. Источник света отображается при помощи собирательной линзы («к о н д е н с о р а») н е в о б ъ е к т е, подлежащем увеличению, потому что в таком случае пришлось бы наблюдать всю структуру источника света (ткань колпачка ауэровской горелки, накаленную нить электрической лампы и др.), но в о в х о д н о м з р а ч к е п р и б о р а д л я н а б л ю д е н и й.

В часто применяемых **сложных приборах** (например, источник света — приспособление для освещения — монохроматор — поляризационный аппарат с зрительной трубой для наблюдения — глаз) надо обращать внимание на то, чтобы оптические оси всех частей совпадали и чтобы всегда плоскость выходного зрачка предыдущей части совпадала с плоскостью входного зрачка следующей части. Выходной зрачок всей комбинации является, следовательно, изображением первого входного зрачка, и чтобы поле зрения казалось равномерно освещенным, и с т о ч н и к с в е т а сам, с его структурой, д о л ж е н б ы т ь о т ч е т л и в о видимым в о к у л я р н о м к р у г е, если его рассматривать при помощи маленькой лупы. В противоположность этому, структура объекта, который должен быть отображен на сетчатой оболочке, не должна появляться в этом окулярном круге, но должна лежать в плоскости диафрагмы поля зрения. Самый источник света, следовательно, должен находиться в плоскости входного зрачка всей системы, и величина действительного изображения наименьшей телесной диафрагмы на светящейся поверхности ограничивает величину той части ее, которая используется. Это следует принимать во внимание особенно при энергетических расчетах (ср. стр. 735).

Правильной установки различных частей сложного прибора часто можно легко добиться, следуя «обратному ходу лучей». Для этой цели в затемненном помещении к наблюдательному окуляру приставляют маленькую матовую яркую лампочку накаливания (от карманного фонаря) и ищут место наибольшей яркости действительного изображения выходного зрачка, являющегося теперь входным, в пучке, проходящем сквозь всю оптическую систему. Последнее резкое изображение, после прохождения всех частей установки, указывает правильное местоположение источника света.

Отсчетные приспособления. В плоскости диафрагмы поля зрения нужно поместить все части, которые требуются для точной установки и измерений (перекрест нитей, штрихи, масштабы, сетки и пр.). Такие метки можно изготовить своими силами, нанося на стекле посеребреного зеркала острым ножом тонкие линии и перекопировав этот «негатив» на мелкозернистую диапозитивную пластинку. Самосветящиеся штрихи можно получить по Мартенсу,[1] нанося алмазом на пластинке зеркального стекла штрихи, которые освещаются с полированной стороны, или при помощи окуляра Гаусса.[2] Установка производится во всех случаях таким образом, что сначала, при помощи подвижной глазной линзы окуляра, деления резко устанавливаются для глаза наблюдателя. Только после этого изображение объекта, при помощи приспособлений для установки прибора, отбрасывают так, чтобы оно казалось очень отчетливым в той же самой плоскости поля зрения, что и деления. Отсутствие п а р а л л а к с а узнается по тому, что точка масштаба, совпадающая с какой-нибудь точкой предмета, не смещается при боковом положении глаза. Наконец, если прозрачный объект желают осветить равномерно конденсорной системой, эту последнюю и источник

---

[1] M a r t e n s, Z. Instrum. **17** 298 (1897); F r e u n d l i c h, S t a p e l f e l d и Z o c h e r, Z. physikal. Chem. **114**, 195 (1925).
[2] K o h l r a u s c h, Lehrbuch d. prakt. Physik 16 изд. стр. 281 (1930).

света передвигают до тех пор, пока источник света не появится отчетливо в выходном зрачке окуляра.

Микроскоп. Ход оптических лучей в микроскопе, имеющем поляризатор, конденсатор из трех частей, объектив из двух частей и окуляр из двух частей, изображен схематически на рис. 580.[1] Ход лучей довольно сложен, однако, на основании сказанного выше, может быть легко уяснен. И здесь изображение левого края объектива и правого края входного зрачка показаны раздельно косой штриховкой. Освещение входного зрачка микроскопа, который одновременно является входным зрачком конденсора, зеркалом можно считать равномерным (пользуясь освещением значительной частью небесного свода); оптическое действие комбинаций различных линз схематически определяется главными плоскостями H_K, H_{Ok_1}, H_{Ob} и H_{Ok_2} для конденсора, объектива и обеих окулярных линз. Выходной зрачок конденсора совпадает с входным зрачком объектива; этот последний является мнимым, потому что телесный выходной зрачок объектива лежит в пределах фокусного расстояния. Выходной зрачок объектива является одновременно входным зрачком окуляра, выходной зрачок которого есть в то же время выходной зрачок всего микроскопа и совпадает с зрачком глаза. Если источник света (лампочка накаливания) мал, то для равномерного освещения объекта четкое действительное изображение лампочки должно отчетливо отображаться, при помощи добавочного конденсора во входном и выходном зрачках микроскопа (подробности см. ниже, стр. 743 и сл.).

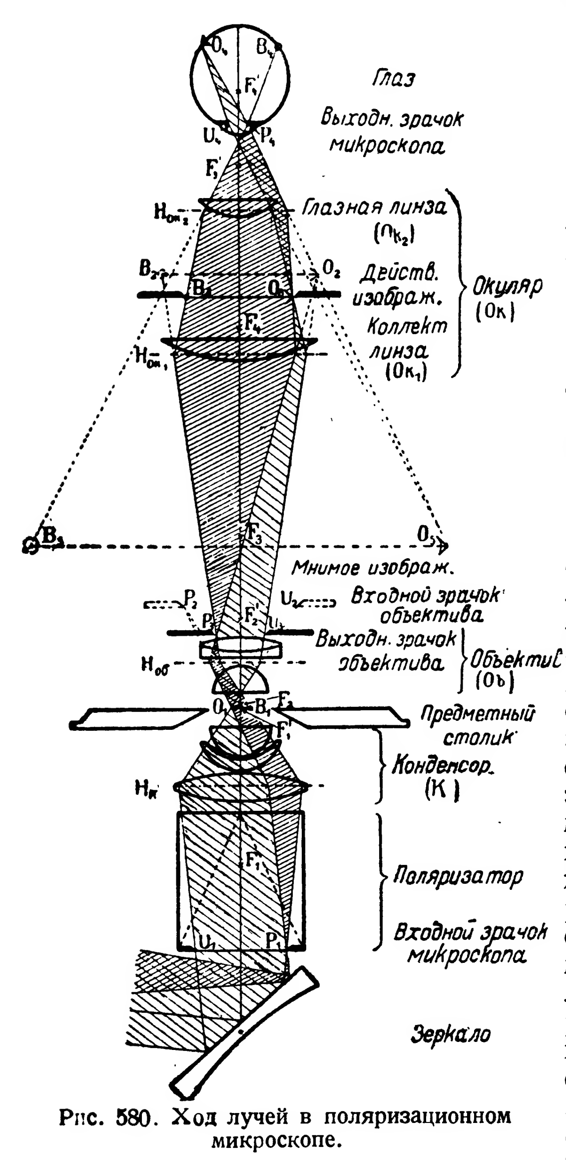


Рис. 580. Ход лучей в поляризационном микроскопе.

[1] По Rosenbusch-Wülfing, Mikroskopische Physiographie d. Mineralien u. Gesteine (Штуттгарт).

Положение диафрагм, светофильтров и пр. Положение зрачков в оптическом ходе лучей определяет одновременно и положение вспомогательных приспособлений, посредством которых поле зрения может равномерно меняться. В разобранном для примера микроскопе поляризатор находится в своем правильном положении поблизости от входного зрачка. То же самое относится и к диафрагмам, которые должны давать равномерное затемнение (апертурные диафрагмы), светофильтрам, призмам, дифракционным щелям и пр. Их структура не появляется в изображении самого объекта, как и структура источника света. В оптические приборы часто вводят еще диафрагмы внутренних трубок, которые также служат для задерживания излишних лучей от попадания их в изображение самого объекта.

Наборы отдельных оптических частей. Относительно специального устройства линз для освещения и конденсоров будут даны указания при описании отдельных приборов. Для того, чтобы сравнительно простыми средствами составлять различные приборы с возможно более полным использованием этих последних, очень рекомендуется составлять по возможности полные коллекции линз. Для этой цели годятся стекла для очков и прочие простые собирательные и рассеивающие линзы с различными фокусными расстояниями. Их нужно заключать в цилиндрические оправы, привинчивающиеся или припаянные к трубкам, толщиной примерно в 13 мм, которые подходят к «рейтерам», изготовляемым специально для этой цели оптическими заводами. Их насаживают на трехгранные шины; эти простые «оптические скамьи» имеются в продаже. Скамьи длиною в 1 и 0,5 м годятся почти для всех целей. Для установки кювет и призм очень употребительны круглые и прямоугольные столики различной величины, которые насаживаются на «рейтеры» или на треножники. В спектроскопии для предварительной фильтрации света очень удобны равносторонние призмы из флинтгласа, высотою в 3—4 см и длиной сторон в 4 см. Щель вырезывают из жести или картона. Кроме того следует еще запастись несколькими зеркалами или, еще лучше, призмами полного внутреннего отражения для того, чтобы отклонять путь лучей. Отражательные призмы — прямоугольные и пятиугольные (которые легче юстировать), а также обращающие призмы различных размеров, правда бракованные, но вполне пригодные — можно иногда по дешевой цене получать с оптических заводов. То же относится к линзам, плоскопараллельным пластинкам, зеркалам,[1] вогнутым зеркалам и к другим стеклянным частям, которые очень облегчают оптические работы. Поврежденные места, которые, разумеется, не должны быть чрезмерно большими, следует покрывать черным матовым лаком.

Наконец, при поляризационных опытах требуется еще несколько поляризационных призм, которые обычно вставляют в пробку и вместе с последней оправляют в трубки; трубки могут вращаться в более широких трубках, насаживаемых на рейтер. Очистка поверхностей требует

---

[1] Изготовление своими силами зеркал, при условии хорошего движения обрабатываемой поверхности, довольно просто. Ср. стр. 141 и, кроме того, W o o d, Physical Optics, 281; v. A n g e r e r, Handbuch d. Exp. Phys. **1**, 370 и след. (очень подробное описание); M i e t h e, Jahrb. d. Phot. **1913**, 191; K a l l e n b a c h, Sammlung opt. Aufsätze, Verl. d. Zentralztg, d. Optik u. Mechanik, Berlin 1926; M a n l e y, Phil. Mag. **4**, 1322 (1927); L a u c h, Ann. Physik **74**, 55 (1924).

большой осторожности: особо чувствительные призмы из известкового шпата следует чистить с помощью очень мягкой материи.

Отсчетные и измерительные приборы. Для отсчета очень малых разностей уровня (например, в катетометрах и в капиллярных электрометрах), для отсчета отклонений струнного гальванометра и т. п., для целей измерения малых расстояний между спектральными линиями и для отсчета положений нониуса при отсчете мелких делений на линейных и круговых шкалах и т. д. употребляются зрительные трубы со слабым увеличением, микроскопы и лупы. Если нужно произвести отсчет только одного деления в увеличенном виде, то штриховую метку помещать в поле зрения не нужно; напротив, это необходимо делать в тех случаях, когда измерение производится на шкале или на разделенном барабане самого отсчетного прибора (например, катетометра). В измерительных микроскопах и в компараторах либо объект (измеряемый спектральный снимок), либо труба микроскопа, либо нить в окуляре могут быть перемещаемы перпендикулярно к оптической оси прибора при помощи очень точно нарезанного микрометрического винта с измерительным барабаном, снабженным делениями. Эта деталь очень чувствительна: ее надо возможно чаще испытывать на отсутствие мертвого хода (люфта). Во всяком случае, при дифференциальных определениях надо делать обе установки, вращая винт в одну какую-нибудь сторону. Объекты, не заполняющие целиком все поле зрения микроскопа, можно измерять при помощи окулярной шкалы или окулярного микрометра без цифр, цену деления которого для каждой оптической комбинации выверяют при помощи «объектного микрометра» (1 мм, разделенный на 0,01 мм). Для надежного устранения параллакса над окуляром помещают маленькую диафрагму с отверстием в 2 мм, или — при вертикальных делениях — щелевую диафрагму, направленную перпендикулярно к шкале.

Для менее точных измерений очень удобно пользоваться маленькими, нарезанными на стекле масштабами, отсчет по которым производится при помощи лупы. Такие масштабы изготовляются оптическими фирмами. С них можно приготовить на прозрачных диапозитивных пластинках копии, достаточно точные для текущих работ. Освещение измеряемых объектов не должно быть слишком сильно. Для отсчетов по шкале при измерениях в затемненном помещении лампочка накаливания, служащая для освещения, должна быть хорошо экранирована; лучше всего шкалу освещать не непосредственно, а при помощи диффузного отражения от наклонной матово-белой поверхности для того, чтобы избежать вредных рефлексов от металла.

Угловые отклонения в гальванометрах, электрометрах, манометрах с стеклянной нитью и в других приборах с зеркальным отсчетом измеряют помощью слабо увеличивающих зрительных труб с штриховыми метками. При этом шкалу, цифровые обозначения которой выгодно делать «зеркальным шрифтом», нужно освещать так, чтобы в глаз наблюдателя попадало возможно мало прямого света. В опытах с очень светочувствительными фото-электрическими элементами экранирование источника света надо производить особо тщательно; при этом предпочтительнее пользоваться струнными электрометрами и гальванометрами со шкалой в отсчетном микроскопе, у которых осветитель составляет с прибором одно целое.

Зрительную трубу с крестом нитей надо монтировать совершенно неподвижно. При установке сначала резко устанавливают для глаза наблюдателя крест нитей, потом отыскивают маленькое зеркало прибора, которое освещается источником освещения шкалы и, наконец, укорачивают зрительную трубу до тех пор, пока не появится отчетливого изображения самой шкалы. Чувствительность прибора указывают для расстояния шкалы от зеркала в 1 м, однако измерения можно сделать более точными, увеличивая расстояние до шкалы и, в связи с этим, — увеличение зрительной трубы. Еще бо́льшую точность отсчета, приблизительно до 0,001 мм шкалы, можно достигнуть, по Мебиусу, [1] с помощью интерференционного метода, что при устойчивой нулевой точке позволяет повысить чувствительность нормального гальванометра примерно в сто раз.

При более грубых измерениях, особенно для демонстрационных целей, очень удобным является наблюдение с объективным световым указателем. Для этого зеркало освещают маленькой автомобильной лампой с прямой светящейся нитью. Лампу помещают в жестяную или картонную трубку, отверстие которой закрывают линзой с фокусным расстоянием примерно в 15 см. Таким образом образуется маленький прожектор, который отбрасывает изображение нити, после отражения в зеркале гальванометра, на большую, нанесенную на стене шкалу.

Зайчики особой формы (V-, X-образные и т. п.) можно ярко спроектировать на шкалу, если соответствующий знак изобразить прозрачным на чистом фоне, например в виде фотографического негатива, и поместить перед линзой описанного маленького прожектора. В настоящее время, однако, чаще изображение накаленной нити любой формы отбрасывают на зеркальце гальванометра, перед которым помещают еще одну линзу, дающую на шкале изображение знака. [2]

Источники света. Различают следующие источники света, которые применяются при оптических физико-химических измерениях: 1) источники для освещения объектов и полей наблюдения и 2) для исследования излучений. Важнейшими свойствами источников освещения являются их интенсивность, спектр и постоянство во времени.

Строгое постоянство во времени не требуется для всех осветительных ламп и при полях наблюдения, все части которых освещаются одним и тем же источником света. Сюда относятся поляриметрические, «субъективно»-фотометрические, рефрактометрические и интерференционные опыты. В этих случаях следует только избегать резких перемен интенсивности, какие часто имеют, например, место в амальгамных лампах для линий Cd и Zn. Напротив, при «объективных» фотометрических методах, где сравниваемые интенсивности измеряются о д н а з а д р у г о й, при количественных энергетических исследованиях спектров, длительных фотохимических измерениях т. п. источник света должен по возможности оставаться постоянным во времени. В некоторых случаях, особенно когда приходится пользоваться в качестве источника света искрами, можно удовлетвориться суммарным постоянством во времени.

---

[1] M ö b i u s, Physikal. Z. **24**, 21 (1923).

[2] Другие способы монтировки зеркал см. в книге В е й г е р т, Оптические методы химии, русск. перев. Л. О. ГХТИ (1934).

Возможность воспроизводить источник света всегда одной и той же интенсивности — желательна, но не всегда необходима. Эго требование однако является неизбежным для источников света, которые служат в качестве нормальных, и при сравнивании свойств различных источников света. Практически можно, даже и при не очень постоянных источниках света, получать годные количественные результаты, если эти источники света через определенные — большие или меньшие, в зависимости от степени устойчивости источника — интервалы времени сравнивать с нормальными лампами или косвенно связать их, пользуясь фотометрическим или актинометрическим методом, с нормальным источником света.

Нормальные лампы. За единицу силы света принимается, обычно, свет амилацетатной лампы Гефнера-Альтенека, так называемая Гефнеровская свеча.[1] Эта лампа поверяется Гос. Институтом Метрологии и Стандартизации. Она должна давать пламя высотой в 40 мм. Высоту пламени надо устанавлвиать по визиру. При употреблении лампа должна быть хорошо защищена от воздушных течений. Подробности см. у Либенталя, [2] Кольрауша [3] и Бродхуна. [4] Сила света нормальной свечи зависит в некоторой степени от содержания влаги в атмосфере и от барометрического давления. Различиями, вызываемыми этими обстоятельствами, однако, вообще говоря, можно пренебречь по сравнению с трудностями, вытекающими из необходимости заставить лампу гореть с постоянной высотой пламени в 40 мм. В физико-химических опытах последнего времени ею редко пользуются непосредственно для определения интенсивности источников света, в большинстве случаев монохроматического; чаще она применяется при градуировке приборов для измерения энергии излучения. Согласно Герлаху, [5] лампа Гефнера при правильном горении излучает на перпендикулярную к лучам поверхность, удаленную на 1 метр, 0,0000225 кал/см^2/сек.

Для измерения света во многих случаях очень удобной, как промежуточный источник света, является фотометрически сравненная с Гефнеровской свечей лампочка накаливания с угольной нитью, которая предварительна должна гореть в течение примерно 100 часов. По истечении этого срока такая лампочка горит очень долго постоянным светом, причем напряжение следует поддерживать примерно на 10% ниже ее рабочего напряжения.

Производство нормальных ламп с простой нитью налаживается в СССР; градуировка их производится в ВИМСе.

Осветительные лампы. Для освещения микроскопических и фотометрических объектов можно пользоваться дневным светом, газокалильной или электрической лампой накаливания или дугой. Из электрических ламп накаливания можно рекомендовать для освещения полей сравнения (с конденсором) лампы с короткой, почти точечной, светящейся спиралью для напряжений до 12 вольт, применяемые в автомобиль-

---

[1] См. Dziobek, Z. angew. Ch. **41**, 116 (1928).

[2] Liebenthal, Praktische Photometrie 1907, стр. 111.

[3] Kohlrausch, Praktische Physik, 16 изд. ,стр. 425; см. также Вейгерт, Оптич, мет., цит. выше,

[4] Brodhun, Hdb. d. Physik XIX, 401; Erg. d. exakt. Naturwissensch. **6**. 238 (1927).

[5] Gerlach, Physikal. Z. **14**, 577 (1913).

ных фарах и в кино-аппаратах. Лампы с прямой светящейся спиралью можно употреблять непосредственно в качестве щелевидного источника света в монохроматорах.

То же относится к ленточным вольфрамовым и танталовым лампам, [1] питающимся от переменного тока большой силы пониженного напряжения. Важными являются лампы Нернста, характеризующиеся светом, богатым инфракрасными лучами, и вытянутой формой накаленного тела. Как правило, у газонаполненных проекционных ламп световая отдача при расходе одинаковой мощности и активная яркость единицы поверхности спирали тем лучше, чем ниже рабочее напряжение. Так, например, очень употребительная кино-проекционная лампа мощностью 100 ватт отдает света при 100—130 вольтах 16,5 люмен/ватт, а при 30 вольтах — 23 люмен/ватт.

Невыгодно заставлять такие лампы гореть продолжительное время при полной нагрузке. При перегрузке заметно возрастает сила света, но сильно снижается срок службы. Наоборот, при недогрузке срок службы увеличивается значительно, а яркость уменьшается очень мало. Включая в цепь реостат и измерительный прибор, можно приспособить освещение к каждому специальному случаю.

Свет можно сделать рассеянным при помощи кружка из молочного матового стекла. Пригодными для этой цели являются также лампы опалового стекла. При применении более прозрачного матового стекла надо иметь в виду, что оно не дает равномерного рассеивания света. Надо предварительно испробовать, не ухудшает ли этот недостаток получаемого освещения.

Вольтова дуга. Наиболее сильным источником искусственного света с непрерывным спектром является угольная дуга. Она не отличается большим постоянством в продолжение короткого промежутка времени, потому что автоматические механизмы всегда регулируют угли только скачками. Полуавтоматически регулируемые дуговые лампы имеют часовой механизм, сближающий угли по мере сгорания их. Постоянство их в течение не слишком длительных промежутков лучше, если часовой механизм отъюстирован на определенную силу тока. При длительных наблюдениях, однако, суммарное постоянство и возможность воспроизводить излучение определенной силы у автоматически регулируемых ламп в общем удовлетворительны. Для многих целей можно довольствоваться обыкновенными уличными дуговыми фонарями с дифференциальной регулировкой, устаревшие модели которых иногда можно приобрести очень дешево, потому что сейчас они в большинстве случаев вытеснены пламенными дуговыми лампами и азотонаполненными лампочками накаливания. [2] Угли надо тщательно центрировать. Очень удобны саморегулируемые лампы с горизонтальным положительным углем, при силе тока примерно в 5 ампер. Прочие лампы, например, также модели больших размеров, изготовляются и пускаются в продажу под обозначением кинопроекционных фонарей; необходимо следить за тем, чтобы дуговые лампы горели по меньшей мере при той силе тока, для которой предназначены угли, потому что, в противном случае, добела накаленный кратер пере-

---

[1] См. Gehlhoff, Z. techn. Physik 1, 224 (1920).

[2] Luther и Weigert Z. physik. Chem. 53, 301 (1903).

мещается по углю, что вредит наблюдению. Яркость кратера достигает, при черной температуре в 3 500°, примерно 180 Гефнеровских свечей на 1 мм^2; отсюда можно до известной степени судить об излученной энергии. Лампы с закрытой дугой, которые при уменьшенном доступе воздуха расходуют уголь гораздо более экономно, горят не особенно постоянно.

В качестве очень хорошего источника света можно рекомендовать вольфрамовую дуговую лампу или вольфрамовую точечную лампу (английское обозначение: «Pointilite»-лампа): она представляет собою практически идеально равномерную светящуюся поверхность диаметром в 1,2 мм в малых и до 6 мм в больших моделях, которая соответствует черной температуре примерно в 2 500°. В цепь лампы включают амперметр и заставляют лампу работать при той силе тока, которая указана на цоколе; недогрузка невыгодна. Внутренняя поверхность стенки стеклянной колбы с течением времени темнеет вследствие распыления катода, чем и ограничивается срок службы лампы.

Источники света с линейчатым спектром можно получить введением паров соли в несветящееся пламя при помощи дуговых ламп с металлическими электродами, а также искр и разрядов в вакуумных трубках. Наиболее удобным источником монохроматического света является пламя натрия. В тех случаях, когда требуется чистый свет умеренной силы, можно использовать бунзеновскую горелку, в которой испаряется хлористый натрий. Поваренная соль должна быть перед употреблением нагрета до красного каления, потому что в противном случае она растрескивается и разбрасывается во все стороны вследствие расширения заключенного в ней маточного раствора. По этой причине часто вместо хлорида употребляется карбонат, фосфат и гидроокись. Для введения соли можно [1] с успехом употреблять кружок из тонкой асбестовой бумаги с проделанным в нем отверстием. Отверстие, проделанное сверлом для пробок, должно быть такой величины, чтобы наружная оболочка пламени омывала его край, который выгодно при этом несколько расщепить, сделав несколько волокнистым. По краю отверстия насыпают соль натрия, которая плавится, капиллярно втягивается в асбестовую бумагу и испаряется. Кружок из асбестовой бумаги помещают на пластинку из асбестового картона, которая снабжена несколько большим по размерам отверстием и поддерживается тремя проволоками. Последние укрепляются в обойме, находящейся на трубке горелки (рис. 581). Очень удобна натриевая горелка, дающая широкое пламя, в которое соль вводится при помощи кусочка пемзы, пропитанного раствором соли (рис. 582). Указания о других спектральных лампах, [2] а также относительно приспособлений для непрерывного введения растворов соли в пламя см. у Манлея. [3]

Очень простым способом можно вызвать распыление раствора сол при помощи тут же образующегося водорода, если поместить раствор в стеклянный распылитель (рис. 583) вместе с небольшим количеством покрытого медью цинка и соляной кислотой; распылитель насаживают

[1] Согласно Reed, Z. Instrum. **12**, 165 (1895).
[2] Ср. Ch. Ztg. **30**, 704 и 835 (1906).
[3] Manley, Physikal. Ber. **5**, 472 (1924).

на горелку. [1] Очень интенсивное пламя получается при введении соли в паяльную лампу или в пламя гремучего газа (Бекманн [2]). Вуд [3] предложил вносить на проволочной сетке несколько крупинок поваренной соли с кусочком ауэровской сетки в пламя обыкновенной бунзеновской горелки; линии

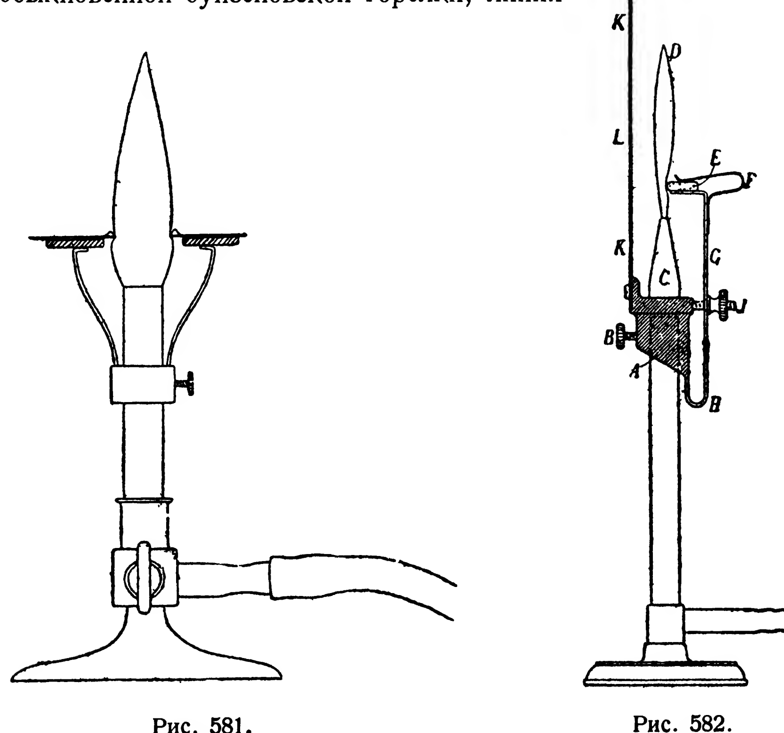


Рис. 581. Рис. 582.

Натриевые горелки.

натрия кажутся в таком случае, правда только на короткое время, такими же яркими, как и в пламени гремучего газа. Красный и зеленый свет получают таким же способом с помощью солей лития и таллия. Последние ядовиты: их следует нагревать только под тягой.

Вакуумные световые дуги являются, наряду с окрашенным пламенем, наиболее удобным источником линейчатого спектра. Среди них наибольшее значение имеет ртутная дуга в кварцевой горелке, потому что она представляет собой, даже для неопытных работников, источник света почти на-

Рис. 583. Горелка с приспособлением для распыления соли в пламени.

[1] Z. physikal. Chem. 57, 641 (1907).

[2] Beckmann, Z. physikal. Chem. 35, 340 (1900).

[3] Wood, Researches in Physikal Optics II, 154 (1919).

столько же удобный в употреблении, как и угольная дуга и лампочка накаливания. Ее основные преимущества по сравнению со всеми другими источниками света, которые делают ее особо пригодной для количественных фото-химических опытов, таковы: 1) возможность пользоваться ею беспрерывно в течение многих недель даже без особого присмотра (ртутные электроды не изменяются); 2) большое постоянство во времени; 3) богатое содержание ультрафиолетовых лучей и 4) возможность легко изолировать отдельные группы интенсивных линий при помощи простых светофильтров. Изготовляются различные кварцевые горелки как для постоянного, так и для переменного токов. [1] Для лабораторных целей горелки монтируются на удобных штативах (рис. 584), которые позволяют им придавать вертикальное и горизонтальное положение. Самая трубка горелки с одной стороны сделана плоской для того, чтобы излучение могло выходить также и в направлении длины трубки. Зажигание производится опрокидыванием трубки до тех пор, пока ртуть не набежит в оба сосуда с электродами, и обратным опрокидыванием, — при котором и образуется дуга. Нормальные кварцевые трубчатые горелки имеют со стороны катода (отрицательный полюс) некоторое сужение, в котором должен оставаться мениск ртути во время горения, что достигается при помощи охлаждающих крыльев. Безусловно необходимое правильное включение полюсов узнается по катодному пятну, колеблющемуся и интенсивно светящемуся в этом капилляре. Горелки должны гореть с добавочным сопротивлением, которое следует отрегулировать так, чтобы при зажигании ток не превышал 6 ампер. Напряжение на клеммах непосредственно после зажигания должно достигать примерно 20—30 вольт, и светящаяся дуга должна заполнять всю трубку горелки (рис. 1, таблицы II). Напряжение поднимается, при постепенном разогревании электродов, примерно до 70 вольт в горелках, рассчитанных на 110 вольт, и примерно до 150 вольт — в горелках на 220 вольт; сила тока падает до 3—4 ампер. При этом дуга стягивается в узкую, интенсивно светящуюся нить (рис. 2, табл. III), которую можно наблюдать через любое темноокрашенное стекло. Добавочное сопротивление должно быть в начале горения лампы постепенно отрегулировано так, чтобы при длительной работе оно гасило остаток напряжения. При аккуратном обращении с ними, кварцевые горелки могут существовать много тысяч часов горения. Примерно после тысячи часов кварцевая трубка начинает несколько окрашиваться в темный цвет, вследствие чего выход

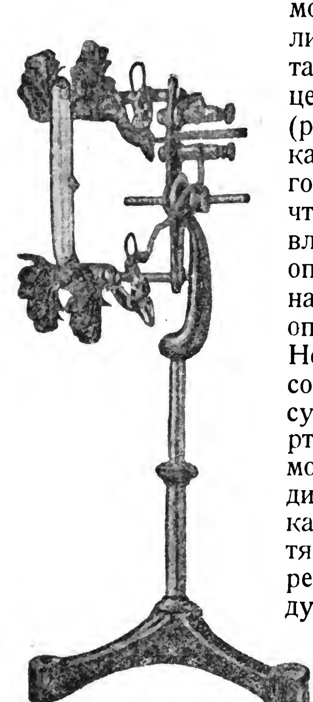


Рис. 584. Ртутно-кварцевая горелка Гереуса.

[1] [В СССР производство ртутно-кварцевых ламп налажено в Москве на Электроламповом заводе. Эти лампы питаются от переменного напряжения в 220 V и зажигаются без опрокидывания]. *Ред.*

ультрафиолетовых лучей значительно понижается. Однако для видимого спектра ими можно пользоваться и дальше. Производители регенерируют потемневшие кварцевые трубки за особую плату. Подробности см. у Кюха и Речинского. [1]

Перед употреблением трубка горелки должна быть очищена небольшим количеством спирта, так как она преждевременно портится от присутствия частиц пыли. В случае, если лампа тухнет от толчка тока, зажигать ее снова следует только после полного охлаждения. Вследствие сильного физиологического действия ультрафиолетовых лучей на глаза и кожу, лампа должна гореть или в футляре, или в вытяжном шкафу. Во всяком случае нельзя, даже при непродолжительных наблюдениях, смотреть на горелку без предохранительного стекла, потому что уже через несколько секунд могут возникнуть болезненные воспаления глаз.

Постоянство этой лампы во времени, — при условии постоянства напряжения на электродах, особенно если она питается собственной аккумуляторной батареей и сконструирована таким образом, что температура в окружающей ее среде остается постоянной, — достаточно хорошо. Можно считать, что здесь колебания интенсивности составляют приблизительно 10—20%. Спектр ртутных линий показан на рис. 3 табл. II. Главнейшие группы линий, легко изолируемые при помощи светофильтров, следующие: желтые — с длиной волны в 577—579 мμ, зеленые — в 546 мμ, синие — в 434—436 мμ, фиолетовые — в 405—411 мμ и ультрафиолетовые — в 366 мμ, которые проходят также и через обыкновенное стекло. Область спектра с более короткими длинами волн, из которых особенно важны группы с длинами волн в 313, 303 и 254 мμ, пропускается без значительного ослабления только кварцем. «Увиолевые» лампы Шотта, из-за длины трубок из увиолевого стекла, не обладают достаточной для целей освещения оптических приборов светоотдачей. [2]

Специально для фотохимических целей фирмой «Гереус» изготовляются кварцевые лампы, которые характеризуются особенно хорошей отдачей световых лучей. Кроме того, непосредственно в лаборатории можно легко изготовить ртутные дуги наивыгоднейшей формы, охватывающей, наподобие рубашки, реакционный сосуд.[3]

Для того, чтобы прорывы (в особенности в видимой части спектра) заполнить интенсивными линиями, Гереусом изготовляются кварцевые амальгамные лампы, в спектре которых наряду с линиями ртути содержатся еще линии цинка, кадмия, свинца и висмута. Особенно можно рекомендовать лампы с цинк-кадмиевой амальгамой. Однако линии амальгамы в этих лампах не обнаруживают такого постоянства, как ртутные линии. Эти лампы годятся для фотометрических и поляриметрических измерений, а также для градуировки шкалы в спектроскопах. Их спектры показаны на рис. 3 табл. II.

Важная резонансная линия ртути с длиной волны в 253,6 мμ излучается с большой интенсивностью только холодным ртутным паром.

---

[1] Küch и Retschinski, Ann. Physik **20**, 563 (1906).

[2] Указания относительно простых способов изготовления ртутных стеклянных ламп имеются у Wood, Physical Optics, New York, **1919**, 14.

[3] См. Вейгерт, цит. выше; Coehn-Jung, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr. III, 13.

Трубку лампы поэтому нужно постоянно охлаждать продуванием воздуха или охлаждением водою в кварцевом цилиндре, а дуга должна быть оттянута к передней стенке трубки лампы при помощи электромагнита.[1]

Изготовляемые в настоящее время главным образом для рекламных целей красные неоновые «светящиеся трубки», вследствие сложности спектра, для опытов с монохроматическим светом непригодны; новейшие же трубки с парами Na и Cd очень пригодны для многих целей.

Кадмиевую лампу, дающую практически чистый цвет в области красных лучей с длиной волны 643,8 мμ, в зеленой области — в 508,6 мμ, в синей — около 480 мμ, рекомендует Лоури.[2]

Железная дуга. Для спектрографических снимков весьма удобным источником света является вольтова дуга между электродами из обыкновенного мягкого железа, толщиной от 5 до 7 мм. Эта дуга содержит много ультрафиолетовых линий, но горит очень непостоянно. Нормальная длина дуги достигает почти 6 мм, а сила тока — 5—6 ампер. Электроды должны регулироваться так, чтобы световая точка удерживалась в одном и том же месте, что легко проверить проектированием изображения дуги при помощи простой собирательной линзы на экран, при чем постоянно устанавливают его на неизменное положение. Простая регулируемая Fe-лампа описана у Андриха и Леблана.[3]

Высверлив углубление по оси положительного угля обыкновенной дуговой лампы и заполнив канал «фитилем», содержащим металлическую соль с характеристическими яркими линиями, можно получить в дуговом спектре очень интенсивные линии. Лоури[4] показал, что можно легко получить линию натрия, если в высверленный уголь поместить тонкую стеклянную нить.

Искры. Электрические искры, применяющиеся в качестве источника ультрафиолетовых лучей, в большинстве случаев получаются от конденсаторов, имеющих форму лейденских банок, или от плоских конденсаторов. Для фотохимических целей применяются искры между цинковыми, алюминиевыми и магниевыми электродами, потому что они дают несколько групп очень ярких линий, которые в спектре так далеко отстоят друг от друга, что их легко можно изолировать при широко раскрытой щели монохроматора. Чтобы при помощи этих искр получить большое, необходимое для фотохимических целей количество энергии, требуются очень сильные индукционные катушки или трансформированный переменный ток (Е. Варбург,[5] Андрих и Леблан и Андрих[6]). Если перед экспериментатором стоит задача исследовать самый спектр искры, то для получения спектров нельзя установить общих правил, так как спектр получается различный в зависимости от способа возбуждения.[7]

---

[1] W o o d, Res. in Phys. Opt., **1919**, II, 119, цит. по K e r s c h b a u m, Electrician, London **72**, 1074 (1914); C a r i o и F r a n c k, Z. Physik **17**, 205 (1923); M a r s h a l l, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2765 (1927); L e n a r d, Hdb. d. Exp.-Physik XXIII 2, 909 (1928).

[2] L o w r y, Trans. Faraday Soc. **10**, ч. I (1914).

[3] A n d r i c h и L e-B l a n c, Z. Wiss. Phot. **15**, 185 (1913).

[4] L o w r y, Phil. Trans. **1913**, (A) 212.

[5] E. W a r b u r g, Ber. Berl. Akad. **1911**, 747; Z. Electrochem. **27**, 138 (1921); ср. C o e h n - J u n g, l. c.

[6] A n d r i c h и L e-B l a n c, Z. wiss. Photographie **15**, 185 (1913); A n d r i c h, Диссертация, 1915, 28.

[7] Ср. J o o s, Anregung der Spektren, Hdb. d. Exp. Phys. XXI, 1927.

Для исследования спектров поглощения в области коротких волн очень важно иметь возможно большее число линий, равномерно распределенных по всей ультрафиолетовой части спектра. Для этого, кроме железной дуги, годятся также и искры между железными электродами (рис. 4, табл. II). Вследствие большой чувствительности фотографических пластинок здесь можно обойтись рентгеновскими индукторами средней величины, которые лучше всего приводить в действие при помощи вращающегося ртутного прерывателя (предпочтительнее газовые прерыватели, наполненные светильным газом). Искры прерывателя должны гаситься включенным параллельно прерывателю конденсатором, который в большинстве случаев соединяют с индуктором.

Непрерывный спектр в ультрафиолете. Большие преимущества представляет собой источник света с непрерывным фоном, для того, чтобы можно было исследовать очень тонкие линии и полосы поглощения. Такая установка описана Генри, [1] который получал алюминиевую искру под водой, благодаря чему образовывался непрерывный спектр, заходящий далеко в ультрафиолетовую часть. [2] Генри и Шен [3] рекомендуют искру Al—Cu под водой. Герлах и Кох [4] распыляли высоким напряжением тонкую металлическую проволоку. Винтер [5] обратил внимание на то, что излучение ртутной лампы, если она горит при высокой температуре, дает наряду с линейчатым спектром и непрерывный спектр, распространяющийся на всю ультрафиолетовую область и очень удобный для спектрофотометрических съемок (рис. 5, табл. II). Этот метод наиболее удобен для получения непрерывного спектра, в котором более интенсивные линии не очень мешают. Весь непрерывный спектр нернстовской и азотонаполненной лампы имеет значение в ультрафиолетовой области только примерно до 300 мμ.

Практически совершенно бесструктурный спектр между 330 и 195 мμ можно получить при нагрузке сильным током в 0,5 ампера наполненной водородом разрядной трубки. Непрерывное ультрафиолетовое излучение большой интенсивности выпускается наружу через припаянное к трубке кварцевое или шпатовое окно. [6]

Следующая таблица дает перечень источников монохроматического света, применяющихся при оптических измерениях, а также данные относительно легко выделяемых областей спектра.

---

[1] Henri, Physik. Z. **14**, 516 (1913); J. Physique Rad. (6) **3**, 182 (1922); Ètudes de Photochimie, Paris, 1919, стр. 9.

[2] Подробное описание у Howe, Phys. Rev., (2) **8**, 680 (1916); Schmid, Ann. Phys. (4) **63**, 272 (1920); Singelen, J. Am. chem. Soc. **49**, 2510 (1927); Bureau of Standards, Scient. Pap., Nr. 440; Lenard, Hdb. d. Experimental.-Physik XXIII, стр. 67 (1928); Coehn-Jung, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr. III, 10 (1929). Распределение энергии: Wyneken, Ann. Physik **86**, 1074 (1928).

[3] Henri и Schön, Z. Physik **49**, 774 (1928).

[4] Gerlach и Koch, Ber. Deutch. chem. Ges. **55**, 696 (1922).

[5] Winter, Z. wiss. Phot. **22**, 34 (1922).

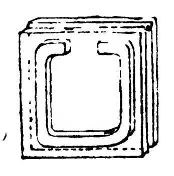
[6] Точное описание у Gehrke и Lau, Ann. Phys. **76**, 675 (1925); Hopfield и Leifson, Physic. Rev. **25**, 716 (1925); Teugey и Gerke, J. Am. chem. Soc. **48**, 1838 (1926); Bates и Taylor, J. Am. chem. Soc. **49**, 2440 (1927); Berg и Steiner, Z. Physik **45**, 337 (1927); Z. Elektrochemie **34**, 657 (1928); Coehn-Jung, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr. III, 11 (1929).

Цвет	λ (мμ)	Металл	Источник света
Красный	670,8 643,8 634,4	Li Cd Zn	Пламя, уголь с „фитилем" Кадмиевая дуга; кадмиевая амальгамная лампа Цинк-амальгамная лампа
Желтый	589,3 577/79	Na Hg	Пламя, уголь с „фитилем", разрядная трубка Ртутная дуга
Зеленый	546,1 535 508	Hg Tl Cd	Ртутная дуга Пламя, уголь с „фитилем" Кадмиевая дуга; кадмиевая амальгамная лампа
Светлосиний	480,0, 467,8 481,1, 472,2 468,0	Cd Zn	Амальгамная лампа с цинком и кадмием
Темносиний, Фиолетовый	434—436 405—411	Hg Hg	Ртутная лампа
Ультрафиолет.	365—366 313 303 280, 285, 292 253,6 241, 250 256, 261 203, 206 209, 210 214	Hg Hg Hg Mg [1] Hg Zn [1] Zn [1]	Ртутно-кварцевая лампа Искра Mg Ртутно-кварцевая лампа Искра Zn Искра Zn

Светофильтры являются неизбежными при большинстве оптических методов. Во многих случаях они представляют очень удобное, дешевое, часто даже единственно годное вспомогательное средство для спектральной фильтрации сложного света, получаемого от источника излучения. Они по возможности не должны нарушать оптического хода лучей в установке и не должны вызывать нежелательного действия линз. Лучше всего фильтры помещать поблизости от зрачков, потому что в таком случае их изображения в плоскости поля зрения не получается, а мелкие дефекты их при этом не вредят. Положение зрачков определяется сказанным на стр. 680. Нужно различать фильтры жидкие и сухие. Первые очень легко варьировать и приспособлять к разным специальным целям; но они часто неудобны в употреблении вследствие ломкости кювет. Переносные оптические приборы должны быть снабжены сухими фильтрами.

[1] Ср. E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1918,** 308.

Сосуды для фильтров. В качестве сосудов для жидких фильтров в продаже имеются лейбольдовские сосуды. Они склеиваются эмалью при нагревании и годны почти для всех жидкостей. В зависимости от назначения, применяют либо сосуды с хорошо отшлифованными с обеих сторон пластинками зеркального стекла, либо довольствуются сосудами из оконного стекла, которое дешевле. «Плоскопараллельности» в строгом смысле слова, какая, например, необходима при интерференционных опытах, здесь не требуется. Это не очень вредит при применении таких сосудов для фильтров, если они помещены на правильное место по ходу лучей. Однако, при измерениях абсорбции (поглощения) пользоваться ими нужно с осторожностью и предварительно их надо тщательно вымерить. Сосудики эти очень чувствительны ко всякого рода толчкам, даже легким (легко опрокидываются), и потому следует приклеивать их (особенно сосуды с узким основанием) сургучом к стеклянной пластинке несколько бóльших размеров, на которой они могут стоять устойчиво, или изготовлять для них маленькие подставки из жести или картона. Чистить их бихроматом можно только очень быстро, потому что последний при более длительном воздействии разрушает склейку. Кроме того, они не стойки по отношению к окисляющим газам, таким, например, как хлор или бром, и долго их не выдерживают. «Кислотоупорные» сосуды свободны от этого недостатка. Необходимые растворы, особенно концентрированные растворы неорганических солей, следует после употребления немедленно выливать из лейбольдовских кювет, потому что они, выкристаллизовываясь, могут легко разрушить швы. Остатки красителей, которые часто прочно удерживаются в швах, иногда легче бывает удалить спиртом, чем водой. Когда кюветы остаются без употребления, сохранять их надо насухо вытертыми и тщательно вычищенными, или еще лучше — под водой.



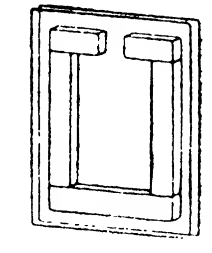


Рис. 585. Рис. 586.
Самодельные кюветки.

Малые сосудики для фильтров и абсорбционные кюветки можно изготовить своими силами. [1] Для этой цели сгибают стеклянную палочку и придают ей желательную форму, затем приклеивают ее на пластинку, которая служит в качестве подставки (плоский подносик) и сначала шлифуют одну сторону наждаком на чугунной плитке. Когда удалось добиться плоской поверхности шлифа, стеклянную палочку отделяют, приклеивают шлифованной стороной к подставке и отшлифовывают с другой стороны таким же образом. Затем готовую раму вкладывают между двумя плоскими стеклянными пластинками, лучше всего из тонкого зеркального стекла, все вместе захватывают пружинящим зажимом и осторожно нагревают до температуры плавления сургуча. Затем вдоль швов снаружи проводят тонким куском белого сургуча, при чем плавящийся лак сейчас же капиллярно втягивается в швы, не проникая в избытке во внутрь;

[1] О резке, шлифовке, сверлении стекла и т. п. см. v. Angerer, «Technische Kunstgriffe», Samml. Vieweg, Nr. 71 (1924) (есть русск. перевод Ангерер, Лабораторная техника, М. 1933); см. также Hdb. d. Experimentalphysik, I, стр. 360 и сл.

после того как все швы заполнены нацело сургучом, прибор охлаждают (рис. 585). Такой сосуд наполняется при помощи тонкой пипетки; им можно пользоваться без особых предосторожностей, потому что жидкость не может вытечь из узкого отверстия. Быстрее, однако не совсем чисто, можно изготовить большие по размерам абсорбционные сосуды, если взять вместо отшлифованного стеклянного кольца отдельные стеклянные полоски (рис. 586). Подробности о склеивании см. стр. 137, ч. I. При пользовании органическими жидкостями сосуды надо склеивать рыбьим клеем (синдетиконом) или замазкой из окиси цинка и жидкого стекла. Желобок по краю заливают еще пицеином, чтобы достигнуть полной непроницаемости.

Для получения очень тонких слоев жидкости известной толщины — зажимают или склеивают подходящим клеем две стеклянные или кварцевые пластинки с прокладкой в виде слюды или тонкого колечка из платиновой проволоки (Седерберг).[1] Фирма Цейсс (Иена) изготовляет такого рода кюветки[2] с прецизионными кольцами толщиной до нескольких μ. Они соответствуют кварцевым камерам для кардиоид-конденсора, применяемого в ультрамикроскопии. Кюветки, рассчитанные на повышенные давления, описаны Е. Варбургом.[3] Для применения жидкостей или газов, которые химически действуют на обыкновенные склейки, нужно употреблять сосуды, склеенные особыми веществами. В сосудах для хлора годен хлорированный нафталин «Перна», а также смесь из одной части белого воска и одной части канифоли. Крепкие щелочи действуют на все склеивающие вещества.

Широкие трубки (в несколько сантиметров толщиной) с приплавленными отшлифованными замыкающими пластинами для применения в качестве сосудов для фильтров и для других целей изготовляются за границей фирмами Schott & C° (Иена) и Hilger (Лондон). В лаборатории спаивание трубок с плоскими пластинами удается производить только из кварцевого стекла, расплавляя их с края паяльной лампой на гремучем газе. Трубка может при этом состоять из более дешевого мутного кварцевого (сплавленного) стекла. Пластины из горного хрусталя лопаются при плавлении. И без склеивания, наконец, можно также приготовлять сосуды для фильтров, — к ним однако нельзя предъявлять никаких особых оптических требований, — из плоских колб или стеклянных сосудов; их приходится подвешивать в сосуд с водой (несколько больших размеров) ограниченный пластинками для того, чтобы уменьшить ошибки от оптически несовершенных поверхностей колб.

Для устранения нежелательных влияний тепловых лучей от источника света нередко приходится помещать по ходу лучей толстые водяные слои. Лучше всего заказать жестяные ящики с трубками для тока воды, которые закрываются толстыми пластинами из зеркального стекла. Очень толстые слои воды можно получить в сосудах для аквариумов, если приклеить к обеим противолежащим стенкам снаружи на местах, через

---

[1] Söderberg, Ann. d. Physik **41**, 387 (1913); Wahl, Z. phys. Chem. 84, 10 (1913); Henri, J. Physique Rad. **3**, 183 (1922).

[2] Ср. Ley и Volbert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2129 (1926); Fromherz и Menschik, Z. physikal. Ch. (B), **3**, 7 (1929).

[3] E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1912**, 219; 1914, 877; ср. Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.

которые проникают лучи, стеклянные кружки наподобие того, как это указано на рис. 586. Таким образом получаются две кюветы, толщиною примерно в 5 мм, которые длительно должны оставаться наполненными водой. Сток воды осуществляется при помощи сифона с постоянным уровнем (ср. гл. V). Существуют также сосуды для фильтров из фарфора с резиновым уплотнением для замыкающих пластин.

Абсорбционные сосуды и сосуды для фильтров с привинчивающимися замыкающими пластинами, а также сосуды, в которых можно по желанию менять толщину слоев, изготовляет большинство оптических фирм (прецизионные кюветы). Устанавливать различную толщину кювет можно также при помощи трубки Бэли, [1] часто употребляющейся при спектрографических измерениях (рис. 587); она состоит из двух вдвигаемых друг в друга стеклянных трубок, соединяемых (D) при помощи каучука так, чтобы жидкость не могла просачиваться. К этим трубкам приклеиваются кварцевые пластины, в зависимости от природы растворителя,— или белым сургучом (для воды) или синдетиконом (для органических растворителей). Толщина слоя отсчитывается по делениям, нанесенным на широкой трубке, линейно или в логарифмическом масштабе.

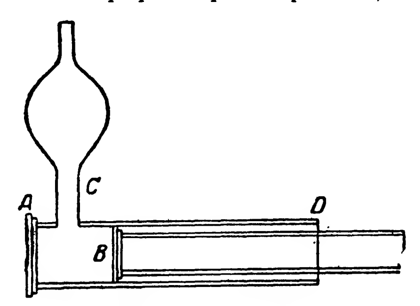


Рис. 587. Трубка Бэли.

Для применения в качестве прецизионных кювет простые трубки Бэли (на резине) непригодны. Для этой цели фирмы Цейсс (Иена) и Фюсс (Берлин-Штеглиц) изготовляют, по предложению Шейбе, наборы стеклянных колец с различной, последовательно (логарифмически) уменьшающейся толщиной; последние покрывают пришлифованными кварцевыми пластинками.

Красители, применяемые как светофильтры, должны быть по возможности стойкими по отношению к свету, потому что фильтры часто приходится помещать в непосредственной близости от источника света. Необходимую концентрацию окрашенного раствора для желаемого действия можно установить эмпирически или по Гюблю [2] на основании спектра поглощения (Landolt-Börnstein, 1924, стр. 902). Обзор спектров поглощения некоторых красителей, применяемых в качестве фильтров, дает Вуд.[3]

Из **сухих фильтров** только цветные стеклянные пластины являются практически совершенно стойкими по отношению к свету. Очень выгодно иметь в своем распоряжении по возможности большую коллекцию обычных цветных стекол. Оптические окрашенные стекла с строго определенными абсорбционными данными можно получить у Шотта и К° (Иена), — правда, только в необработанных кусках. Каталог цветных стекол этой фирмы включает в виде таблиц и диаграмм подробные

---

[1] Baly и Desch, J. chem. Soc. London 85, 1039 (1904).
[2] Hübl, Die photographische Lichtfilter, Halle, 1910; Hdb. d. wiss. и ang.Photogr. VIII, стр. 77 и след.; Вейгерт, Оптические методы химии.
[3] Wood, Physical Optics, стр. 16; изложено также у Вейгерта, l. c.

данные об их поглощении; по этим данным не трудно рассчитать необходимую толщину стекол.

Если применяется комбинация нескольких стекол в качестве светофильтров, то их надо поместить все в кюветку с водой или, еще лучше, с ксилолом для того, чтобы избежать потери на отражение на поверхностях стекла.

При опытах в области невидимых лучей большое значение приобретает также фильтрующее действие «бесцветного стекла». Обыкновенное оконное, зеркальное и посудное стекло пропускает, без ослабления, группу линий ртутной дуги около 366 мμ. Дальше, по направлению к коротковолновому ультрафиолету, абсорбция быстро усиливается. Большое количество сортов стекла прозрачно в тонких слоях и для последней группы лучей — около 260 мμ. [1] Для еще более коротких волн, до 220 мμ применимы лишь кварцевые стекла, горный хрусталь и плавиковый шпат.

Длинные ультрафиолетовые лучи поглощаются бесцветным и слабоокрашенным в желтый цвет тяжелым флинтгласом и стеклами GG 1—5 Шотта и богатыми свинцом защитными стеклами от рентгеновых лучей в толстом слое.

В инфракрасной части спектра почти все сорта стекла обладают большой поглотительной способностью. [2]

Обливая бесцветные хорошо очищенные стеклянные пластины окрашенной желатиной, можно приготовить себе «сухие фильтры», свойства которых можно безгранично варьировать. (Указания имеются у Гюбля, l. с., где приведены также данные относительно систематического установления густоты окраски). Проще всего можно изготовить желатинные фильтры, погружая в водный раствор красителя отфиксированные фотографические сухие пластинки или негодные негативы, освобожденные от серебра при помощи фотографического ослабителя (ослабитель Фармера, перманганат). Однако заранее трудно предсказать действие того или иного красителя. Прозрачные желатиновые пластинки очень пригодны для изготовления черных и окрашенных рисунков для проекции. Черная чертежная тушь лучше удерживается на совершенно чистой стеклянной поверхности. Тонкие желатиновые пленки приготовляют, наливая 6%-ный раствор краски в желатине на нивеллированные, хорошо очищенные пластины, предварительно залитые 4%-ным коллодиумом. Дав желатинному слою высохнуть, пластинки заливают вторым слоем коллодия с целью получения гладких пленок. После того как пластинки совершенно высохли, их отделяют от пластины, делая острым ножом надрезы по краям стекла.

Желатиновые фильтры разнообразных цветов изготовляют фабрика «Lifa» в Аугсбурге, «Компания Кодак» в Лондоне («Wratten-Light-Filters»), а также экспериментальный завод в Москве.

В общем эти фильтры не особенно стойки по отношению к свету.

---

[1] «Uviolglas» фирма Schott & C°. Два сорта синих увиолевых стекол, а также ряд других заграничных стекол изготовляются в Институте стекла в Москве. Литерат.: Jaeckel, Verh. Dtsch. Röntgengesellsch. **18**, 93 (1927); Z. techn. Phys. **7**, 301 (1926); Hdb. d. Physik, Bd. XIX, 432; Salmony, Ch. Ztg. **52**, 269 (1928); Winther, Z. wiss. Phot., **25**, 230 (1928); Rüttenauer, Sprechsaal **61** (1928); Rose, Sprechsaal **62**, 333, 352, 375 (1929).

[2] См. Dreisch. Z. Physik **42**, 426, 428 (1927); Jaeckel, Hdb. d. Phys. XIX, 430.

Относительно фильтров для опытов по поляризации см. у Ландольта, [1] Винтера, [2] Гроссмана и Врешнера; [3] о фильтрах для выделения отдельных ртутных линий см. у Винтера,[4] Вуда, [5] Андриха и Леблана, l. с., и Ольденберга. [6]

Быстро можно приготовить светофильтры из сухих коллоидных пластинок, облитых концентрированным спиртовым раствором красителя; однако они еще менее стойки по отношению к свету, чем желатиновые фильтры. Раствор оставляют (в зависимости от желаемой интенсивности окраски) большее или меньшее время на пластинке, затем сливается.

Для многих фотометрических целей желательно иметь в своем распоряжении фильтры с постепенно изменяющейся в одном направлении густотой окраски, так называемые **клинья Гольдберга**. Они изготовляются следующим образом: на нагретую пластинку зеркального стекла *A* накладывают несколько меньшую полосу из зеркального стекла *D*, которую требуется покрыть «клином» таким образом, что один конец ее, при помощи прокладываемого между пластинами кусочка стекла *E*, помещают приблизительно на 1 мм выше стеклянной подставки (рис. 588, по Гольдбергу). Таким путем образуется клинообразное пространство, в которое теплый, налитый с краю раствор желатины, постепенно капиллярно насасывается. После затвердевания можно легко отделить стеклянную полосу вместе с приставшим к ней клином от основной пластины, если последнюю предварительно облить раствором альбумина. Более подробные указания относительно изготовления нейтрально-серых клиньев см. у Гольдберга.[7]

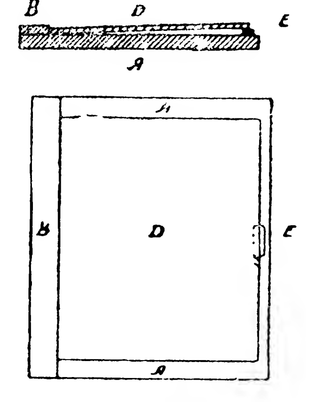


Рис. 588. Форма для изготовления клиньев Гольдберга.

Фильтры для ультрафиолетовых лучей. Стекло, окрашенное в черный цвет окисью никкеля, пропускает длинноволновые ультрафиолетовые лучи, не загрязненные видимыми, но смешанные с небольшим количеством темнокрасных, которое можно отфильтровать раствором сернокислой меди. Это простейший фильтр для выделения из излучения ртутной лампы практически монохроматического света с длиною волны около 366 mμ.

Фильтры для красных лучей и такие фильтры, которые являются прозрачными только для инфракрасных лучей, можно легко изготовлять различными способами, потому что почти все красители имеют полосы поглощения, круто спадающие к красной части спектра. Темными ко-

---

[1] Landolt, Das optische Drehungsvermögen, Braunschweig, 387 (1898).
[2] Winther, Z. phys. Ch. **41**, 169 (1920).
[3] Grossmann и Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion, Stuttgart (1921).
[4] Winther, Z. Elektrochem. **19**, 394 (1913). Там же указание на старую литературу.
[5] Wood, Physical Optics, стр. 15.
[6] Oldenberg, Z. Physik **29**, 328 (1924).
[7] Goldberg, Z. wiss. Phot. **10**, 241 (1911); Der Aufbau d. protograph. Bildes, стр. 80, Halle (1923).

бальтовыми стеклами также можно пользоваться в этом случае, если устранить последние остатки синего света при помощи желтого фильтра. В качестве собственно инфракрасных фильтров, которые не пропускают видимого света, пригодны тонкие эбонитовые пластинки, темные растворы иода в сероуглероде и тонкие слои молибденового блеска и биотитовых стекол. [1]

Однако, для фильтрования красного цвета со стороны лучей большей длины волны пригодно лишь небольшое число веществ. Наиболее подходящими являются: сульфат меди, сине-зеленые стекла Шотта, а из органических красителей — пожалуй только нафтоловая зеленая и сине-зеленые краски для фильтров Гехста, а также желатиновые смеси, окрашенные берлинской лазурью. [2] Инфракрасные, собственно, тепловые лучи можно отделять при помощи достаточно толстых водяных кювет и концентрированных растворов сульфата железа.

Фильтры для узких участков спектра можно легко выбрать на основании данных о спектрах поглощения различных красителей и светофильтров. [3] Особенно важны комбинации, прозрачные для отдельных групп линий ртутной дуги. [4]

В качестве **универсальных фильтров**, которые можно устанавливать на любую длину волны, можно пользоваться монохроматорами, описанными ниже на стр. 708. *

Подлежащий изоляции участок спектра вырезают из образованного линзами и призмой объективного спектра щелевой диафрагмой. Фокальные монохроматоры [5] и установки, работающие по принципу монохроматора Кристиансена, [6] также работают с помощью линз и диафрагм. Во всех этих случаях освещаемое монохроматическим светом поле имеет небольшие размеры; увеличения последнего можно достигнуть лишь применением громоздких оптических приспособлений (большие призмы и длиннофокусные линзы), в ущерб яркости или чистоте света. Поэтому, в зависимости от специальной цели, для которой требуется монохроматический свет, приходится итти на компромиссы, дающие возможность получить любую окраску поля.

Фотографирование. Оптические измерения в ультрафиолетовой части спектра особенно легко производить, пользуясь фотографическими методами. Подробности относительно выполнения общих фотографических операций можно найти в многочисленных руководствах по фотографии.

---

[1] Частное сообщ. W Gerlach; ср. также Hyde, Cady, Forsyth, Astrophys. J. **42**, 294 (1915).

[2] Hübl, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr. Bd. VIII, 85.

[3] См. список 43 комбинаций у Coehn-Jung, Hdb. d. wiss. u. angew. Phot. III, 23—28.

[4] Комбинации Цейсса из Шоттовских стекол; Вейгерт, Оптич. методы химии, l. c.; Coehn-Jung, l. c.

* См. также дополнения на стр. 764.

[5] Rubens и Wood, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **13**, 88 (1911); Andrews, Gen. Electr. Rev. **1917**, 817; Теренин, Z. Physik **31**, 35 (1925); Coehn-Jung, Hdb. d. wiss. u. angew. Phot. B. III, 21.

[6] Christiansen, Wied. Ann. **23**, 298 (1884); **24**, 439 (1885); Weigert, Staude и Elvegård, Z. Physkal. Ch., (B) 2, 149 (1929); Elvegård, Diss. Leipzig, 1929; Z. physikal. Ch. (B) 3, 377 (1929). Материалы для монохроматических универсальных фильтров по Кристиансену-Вейгерту изготовляются фирмами Шотт и К°, Иена и К. Лейсс, Берлин-Штеглиц.

Фотографические снимки, которые затем подлежат измерению, нужно производить по возможности только на стеклянных пластинках, и измерения нужно делать только на тех оригинальных негативах, которые не подверглись ретушированию, а для фотометрических измерений — также и какой бы то ни было последующей обработке усилителями или ослабителями. Можно пользоваться различными пластинками хорошего качества, однако для снимков в области видимого спектра следует предпочесть чувствительные к данной области спектра противоореольные пластинки. Относительно сенсибилизации пластинок в лаборатории см. указания у Мите,[1] В. Кенига,[2] Лемана[3] (для инфракрасного), Германа,[4] Ритца,[5] Шайбе,[6] Уолла[7], Дэндона,[8] Шэна[9] (для инфракрасных лучей), а также указания, прилагаемые фабриками к изготовляемым ими сенсибилизаторам. В самой крайней области ультрафиолетового спектра применяют изготовленные собственными силами, бедные желатиной «Шумановские пластинки» (Леманн, Валента);[10] однако они очень мало чувствительны. Такие же хорошие результаты можно получить с обычными пластинками, которые перед фотографированием покрывают каким-либо флуоресцирующим маслом (белый вазелин, трансформаторное или вазелиновое масло и пр.); это масло после нанесения на пластинку почти начисто стирают куском ваты, так что остается лишь очень слабый блеск; в случае надобности масло перед проявлением удаляют ацетоном или гексаном.[11]

Пластинки можно проявлять любым проявителем; светочувствительные пластинки — или в полной темноте по времени, или с десенсибилизатором.[12] Для этой цели пластинку погружают в темноте перед проявлением на 2 минуты в раствор пинакриптол-зеленой (Гехст) в концентрации 1 : 10 000 и затем кладут ее в проявитель, предварительно сполоснув в воде. При этом она делается практически нечувствительной даже к яркому желто-красному свету, и можно хорошо следить за проявлением.

Для фотографии в естественных цветах (при микроскопических снимках, при изучении поляризационных явлений и т. п.) применяют исключительно специальные «растровые» пластинки (Люмьер-Автохром, Агфа),

---

[1] Miethe, Z. angew. Ch. **1900**, 1199.
[2] König W., Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, Berlin (1909).
[3] Lehmann, Ann. Phys. **5**, 633 (1901).
[4] Herrmann, там же **16**, 684 (1905).
[5] Ritz, C. r. **142**, 167 (1906).
[6] Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1330 (1924).
[7] Wall, Hdb. d. wiss. u. ang. Photogr., VIII, 150; ср. также хороший обзор различных сенсибилизаторов у Daimer, Hdb. d. wiss. u. angew. Photogr., Bd. III, 214.
[8] Dundon, Kodak-Scient. Publ. **10**, 237 (1926).
[9] Schoen, Z. wiss. Phot. **24**, 318 (1927).
[10] Можно получить от Hilger'а в Лондоне; ср. Schumann, Ann. Physik **5**, 349 (1901); Hopfield, Physic. Rev. **20**, 573 (1922) (Шумановские пленки); v. Angerer, Hdb. d. Experimentalphysik I, 434.
[11] Henri, J. Physique Rad. (6) **3**, 184 (1922); Ducleaux et Hautet, Rev. d'Opt. théor. et instrum. 2, 384 (1923); Scheibe, l. c.
[12] Lüppo-Cramer, Das Entwickeln bei hellem Licht; Phot. Ind. **1922**, **774**; Amer. Phot., **16**, 756 (1922); Das Atelier d. Photogr. **32**, 106, (1925); Wall, Hdb. d. wiss u. ang. Phot. VIII, 153.

которые требуют при съемке включения особого желтого фильтра — в зависимости от характера освещения.[1]

Для фотографической регистрации употребляют в качестве чувствительного слоя большей частью катушечную пленку или бромо-серебряную бумагу, которая при помощи часового механизма движется мимо светового сигнала, движения которого должны быть зарегистрированы. Относительно фотографического наблюдения за взрывными волнами см. у Диксона и Брэдшау.[2]

Целью **кинематографических съемок** также является фотографическая регистрация явлений. Производятся они современными съемочными аппаратами любительского типа с нормальной или узкой пленкой.[3] Для очень быстро протекающих процессов применяется способ «лупы времени» или способы, разработанные специально для баллистических целей.[4]

Фотографическая фотометрия. Особенно важным является применение фотографических методов дла фотометрических целей. Здесь интенсивности света сравниваются не непосредственно, но косвенным путем по почернению фотографического слоя. Для критической оценки этих непрямых фотографических методов требуется знание зависимости почернения фотографического слоя от интенсивности действующего света; зависимость эта получает свое выражение в «кривой почернения» или в «характеристической кривой».

Очень полезно научиться ориентироваться в свойствах материалов, употребляющихся для фотометрических целей, на собственных опытах. Простые методы, относящиеся сюда (скрещенные клинья) см. у Гольдберга, Лютера, Вейгерта[5] (денсограф, деталиметр), Гольдберга;[5] подробный разбор сенситометрических методов см. особенно у Эдера,[6] Шепперда и Миса,[7] а также и Гольдберга (l. c.).

Кривая почернения имеет в общих чертах вид, изображенный на рис. 589.[8] На абсциссе нанесены логарифмы количеств действующего

---

[1] Подробное описание: Hübl, Theorie u. Praxis der Farbenphotogr. m. Autochromplatten; Wall, Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. VIII, 188; Kinecolor—способ фирмы Eastman-Kodak Co.

[2] Dixon, Phil. Trans. **200**, 315 (1902); Bradshaw, Z. physikal. Ch. **61**, 376 (1908). Подробные данные, касающиеся различных методов регистрирования, см. у Tigerstedt, Hdb. d. physiol. Methodik, 1908—11 и у Dittler в Abderhaldens Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abtlg. V., Teil I, Heft **1**; Вейгерт, Оптические методы химии. Применение старых моделей «панорамных» камер (Kodak) см: J. opt. Soc. Am. **16**, H. 1 (1928).

[3] Более подробные указания см. в статьях F. Köhler, Hess, Straub и Kaufmann в Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden Абдергальдена.

[4] Cranz, Ballistik, III (1927); Cranz и Schardin, Z. Physik **56**, 147 (1929).

[5] Verh. Dtsch. physikal. Ges. **1910**, 506; Z. wiss. Phot. **9**, 323 (1911); «Денсограф»: Z. Reprod.-Technik **1910**, 4, изготовляется фирмами Zeiss-Ikon, Dresden и Schmidt и Haensch Berlin, в СССР—мастерскими Московского Геодезического Института. См. далее: Goldberg, Aufbau des photograph. Bildes, Halle (1923); Naturw. **10**, 866 (1922;); Zeiss-Ikon A.-G., Dresde ; Вейгерт, l. c.; Hdb. d. wiss. и angew. Phot. IV, V. Об измерениях с регистрирующим фотометром см. стр. 721 и сл.

[6] Eder, Handbuch d. Photographie, Halle (1903).

[7] Sheppard и Mees, Investigations or the theory of the photographic process, London, 1907; см. также новую фотографическую литературу.

[8] О возможных ошибках при измерении фотографического почернения (эффект Калье) см. Callier, Z. wiss. Phot. **7**, 257 (1909); Phot. I. **1913**, 242.

света ($\log i$), а на ординате — соответствующие им плотности негатива S.* Из хода кривой, имеющей форму буквы S, вытекает, что почернение наступает только при определенной минимальной интенсивности света, так называемом «пороге почернения», и что только в ограниченном среднем интервале освещения плотность увеличивается приблизительно пропорционально логарифму интенсивности света, так что при очень малых и очень сильных освещениях фотографическая пластинка является плохим индикатором различных интенсивностей света. При обработке фотографических снимков для фотометрических целей всегда надо принимать эти различия во внимание. Измерения при сильном почернении слоя в большинстве случаев связаны с значительно большими ошибками по сравнению с измерениями при средних значениях.

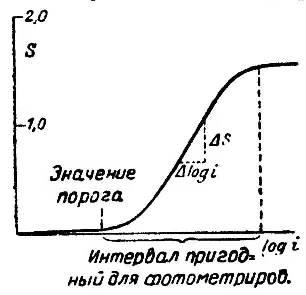


Рис. 589. Кривая почернения.

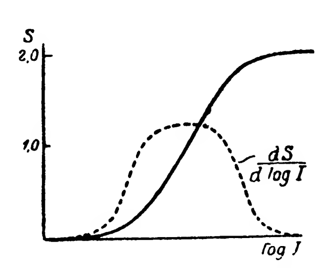


Рис. 590. «Кривая деталей».

Для фотографической фотометрии имеет значение только отмеченный на рис. 589 интервал освещения, в котором плотность пластинки S явственно изменяется с $\log i$, когда, следовательно, отношение $\frac{\Delta S}{\Delta \log i}$ заметно больше нуля. Зависимость этого отношения от количества света выражается пунктирной кривой на рис. 590. Оптимальный фотометрический интервал, в котором малейшее различие в интенсивностях, следовательно мельчайшие «детали яркости», могут быть еще отмечены по различию в почернении пластинки, лежит в области максимума этой кривой. Эта «кривая деталей» может быть построена простым копированием упомянутой Гольдберговской пластинки на испытуемом фотографическом материале без дальнейших фотометрических измерений. Благодаря этому пределы ошибок при фотографической фотометрии могут быть непосредственно численно определены.

Определение неизвестной интенсивности света, которая вызывает определенное почернение пластинки, может быть осуществлено путем фотометрического сравнения [1] с «марками интенсивности», которые получаются на той же пластинке копированием на ней известной шкалы интенсивности (серый клин и пр.). Однако надо иметь в виду, что только тогда можно совершенно уверенно сделать вывод об интенсивности света из почернения пластинки, когда сравниваемые почернения расположены

* Под плотностью негатива разумеют логарифм отношения интенсивности падающего на негатив света к интенсивности света, прошедшего через негатив. *Ред.*

[1] Ср. отдел «Фотометрия» и указания относительно регистрирующих фотометров на стр. 718

на непосредственно друг с другом соприкасающихся местах пластинки; если такое расположение их не осуществимо, то шкала интенсивности не должна быть отпечатана слишком близко к краю пластинки, потому что именно в этих местах нельзя иметь уверенности в свойствах слоя. [1]

К фотографической пластинке закон Бунзена-Роско, который гласит, что фотохимическое действие одинаково при одинаковом произведении интенсивности света на время экспозиции ($it = \text{const}$), применим не вполне точно.

Следовательно при равном почернении нельзя считать, что $\frac{i_1}{i_2} = \frac{t_2}{t_1}$. В гораздо большей мере здесь справедлив эмпирический закон Шварцшильда, согласно которому одинаковое почернение наблюдается в тех случаях, когда произведение it^p остается постоянным, т. е. $\frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^p$. Множитель Шварцшильда p лежит для большинства сортов пластинок между 1,0 и 0,8. См. Эдер,[2] Генри,[3] Лей и Фольберт.[4] Постоянную Шварцшильда p проще всего определить при помощи серого клина, постоянная которого определяется эмпирически — фотографированием. Делают два снимка при различной, но известной интенсивности света (различное расстояние от источника тока) и с различной экспозицией и ищут на проявленном негативе места одинакового потемнения. Тогда $i_1t_1^p = i_2t_2^p$.[5]

Спектроскопия.[6] Из различных приборов для спектроскопического исследования источников света и абсорбирующих систем наиболее пригодными являются для ориентировочных определений ручные спектроскопы со шкалой длин волны, а для измерений—современные спектроскопы с постоянным отклонением, в которых длина волны отсчитывается не на шкале и не по измеряемому перемещению зрительной трубы, но в которых поворачивается призма, при чем повороты ее отсчитываются по барабану с делениями. Видимая в центре поля зрения часть спектра, определяемая вертикальной штриховой меткой, находится всегда в таком случае в оптимальных спектроскопических условиях минимума отклонения.

Освещение спектральных аппаратов. Для того, чтобы добиться наиболее благоприятного освещения, нужно сначала разобраться в положении входного зрачка спектрального аппарата: оно определяется

---

[1] Ср Füchtbauer и Hofmann, Ann. Physik **43**, 108 (1914). Ср. также Eckert и Pummerer, Z. physikal. Ch. **89**, 601 (1914).

[2] Eder, Hdb. d. Photographie, Bd. III, 228 (1903).

[3] Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1804 (1913).

[4] Ley и Volbert, Z. wiss. Photogr. **23**, 41 (1924).

[5] См. Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.; Scheibe, Chem. Kalender; **1930**, III, 274; Winther, Z. wiss. Phot. **25**, 232 (1928).

[6] Подробное описание спектроскопических аппаратов см. в больших монографиях и руководствах, напр. Kayser, Spektroskopie, Bd I; Geiger-Scheel, Hdb. d. Physik, Bd. XIX, XX, XXI; Joos, Angerer в Wien-Harms, Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. XXI и XXII; Grebe, Hdb. d. wiss. u. ang. Phot. VIII; Lifschitz, Spektroskopie u. Kolorimetrie; Вейгерт, Оптические методы в химии; Stähler, Hdb. d. anorg. Arbeitsmethoden; Abderhalden, Hdb. d biol. Arbeitsmethoden; С. А. Боровик и А. Н. Филиппов в Сборнике «Соврем. физ.-хим. методы хим. анализа», в. I, стр. 191, Л. О. ГХТИ, 1932, и др.

либо оправой объектива коллиматора, либо ребрами призмы, которая в большинстве случаев в боковом направлении не заполняет всей линзы коллиматора (щель является входным отверстием и в то же время наблюдаемым объектом). В этом можно убедиться, глядя во входную щель, если осветить спектроскоп со стороны окуляра. Чтобы входной зрачок был совершенно заполнен светом, источник света должен быть настолько большим, чтобы он заполнял весь телесный угол перед входной щелью. (На рис. 591 вверху—это условие не выполнено). Широкое пламя, следовательно, надо ставить возможно ближе к щели и последнюю защитить от теплоты и разбрызгивающихся частиц соли помощью тонкой пластинки из стекла или слюды. Это условие очень легко выполнить при помощи конденсора, если проектировать источник света через него на щель и если линза конденсора больше, чем поперечное сечение этого конуса внешних лучей (рис. 591, внизу). Таким путем получается значительный выигрыш в освещении (рис. 4, табл. II). Если линза конденсора меньше, то ее оправа берет на себя роль входного зрачка, чем ухудшается освещение. Проекция источника света на входную щель дает хорошие спектры

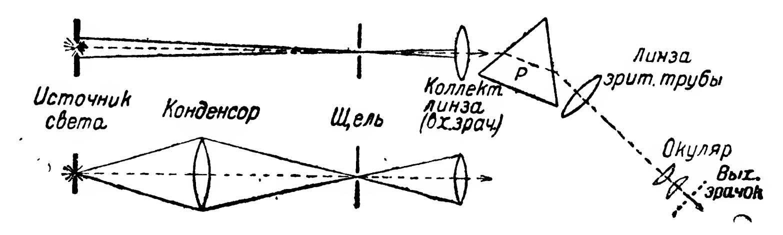


Рис. 591. Ход лучей в спектроскопе с конденсором и без такового.

только при узких щелях, потому что в этом случае структура изображения источнику света не мешает. Для достижения правильного освещения источник света сначала помещают без конденсора приблизительно на оптической оси коллиматора. Точная установка производится по появлению изображения источника света в центре линзы зрительной трубы, если смотреть в зрительную трубу без окуляра. Если затем установить конденсор таким образом, чтобы источник света отчетливо показался в щели, то вся призма оказывается равномерно освещенной.

Влияние ширины входной щели на яркость изображения спектра различно в зависимости от рода спектра. Линейчатые спектры при широкой щели не кажутся ярче, но сами линии расширяются. Непрерывные спектры, напротив, делаются более яркими приблизительно пропорционально ширине щели. То же относится и к тесно прилегающим друг к другу линиям, которые при более широких щелях накладываются друг на друга. Чистота отдельных областей спектра в этих случаях при широкой щели ухудшается.

Для светосильных спектральных наблюдений, особенно в случае слабых световых явлений, всегда надо отдавать предпочтение практически не имеющим потери в свете призматическим спектрам перед дифракционными спектрами, которые, конечно, обладают большей разрешающей способностью. При качественном наблюдении структуры абсорбционного спектра пользуются с успехом спектральными аппаратами

малой дисперсии, в которых можно сразу обозреть весь короткий и светосильный спектр. Для этого особенно годятся ручные спектроскопы.

В некоторых случаях, особенно при применении монохроматоров, для получения очень ярких спектров предпочтительнее совершенно устранить щель и заменить ее линейным источником света (лампа Нернста, ленточная лампа, накаленная спираль, суженная дуга ртутно-кварцевой лампы и пр.; ср. стр. 692).

Градуировка линейных шкал в прежних спектроскопах Бунзена с неподвижной окулярной трубой, а также барабанов для отсчета поворота подвижных зрительных труб или призм в приборах с постоянным отклонением производится при помощи некоторых спектров с небольшим числом линий [табл., стр. 696]. Для этой цели на абсциссе наносится известная длина волны отдельных линий, установленных в кресте нитей окуляра, а соответственные отсчеты делений откладываются на ординате координатной сетки; по кривой производят интерполирование (рис. 592) и полученные значения длин волн, соответствующие определенным интервалам шкалы, вносят в таблицу. Спектроскопы, в которых на барабанах и шкалах уже нанесены длины волн, должны быть проконтролированы по какому-нибудь известному спектру. При помощи градуировочной кривой можно также судить о чистоте части непрерывного спектра, пропущенной через окулярную щель определенной ширины; кроме того, она дает возможность переводить значения энергии призматического спектра на нормальный спектр (Кайзер). [1]

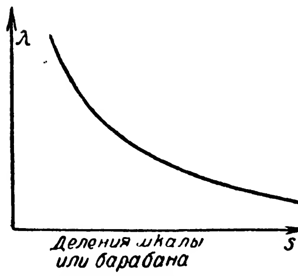


Рис. 592. Кривая градуировки призменного спектроскопа.

Длины волн приводятся, смотря по требуемой степени точности, либо в микронах — тысячных долях миллиметра (μ), либо в миллимикронах — миллионных долях миллиметра—(мμ), либо, наконец, в единицах Ангстрема (Å$=10^{-8}$см). В квантовых вычислениях обычно вместо длин волн берут соответствующие обратные этим последним частоты $\nu = \frac{c}{\lambda}$, где c — скорость света ($=3 \cdot 10^{10}$) при спектроскопических промерах и установлении сериальных закономерностей обычно указываются волновые числа, или $n = \frac{1}{\lambda}$. В том и другом случае λ принято измерять в см. При измерениях ультрафиолетовых спектров поглощения часто вычисляют величину $N = \frac{1}{\lambda}$ на 1 мм.

Линия натрия D_2, например, имеет длину волны $0{,}589\mu = 588{,}9$ мμ= 5889,963 Å. Частота ее $\nu = 5{,}092 \cdot 10^{14}$ сек.$^{-1}$; $n = 16\,973{,}52$ см$^{-1}$; $N = 1697$ мм$^{-1}$.

Вынув окуляр и поместив в плоскости изображения спектра щель,— можно спектроскоп превратить в **монохроматор**, который может служить в качестве универсального фильтра (стр. 702). Для освещения при помощи светосильного конденсора создают отчетливое изображение

[1] Kayser, Handbuch der Spektroskopie, I, 751, Leipzig (1900).

источника света во входной щели монохроматора, или же помещают источник света, имеющий форму линии (штифт Нернста, ртутная лампа), непосредственно перед щелью. Монохроматическое изображение источника света в входной щели заменяет при освещении оптических приборов самый источник света. Энергия его и при линейчатых спектрах растет с шириной щели. Щель монохроматора должна, следовательно, четко отражаться в выходном зрачке всей установки. При помощи второго монохроматора, простых систем призм и линз или при помощи фильтров можно добиться достаточно полной предварительной фильтрации света. Двойные монохроматоры [1] практически не пропускают «чужого» света. Такая двойная очистка света часто бывает неизбежна при спектрофотометрировании в темных цветах.

В целях наиболее полного использования длинной щели, особенно при фотохимических опытах, нужно учесть, что наличие по ходу лучей призмы не позволяет получить прямолинейного изображения щели (рис. 3, табл. II). Поэтому выходной щели монохроматора иногда придают соответственно изогнутую форму. [2]

Спектроскопические наблюдения в ультрафиолетовой части спектра можно производить только при помощи призм и линз, сделанных из кварца и плавикового шпата. Спектральные линии можно наблюдать простым глазом, если внести в диафрагму поля зрения флуоресцирующую пластинку (урановое стекло, желатину, пропитанную сернокислым хинином, или, лучше всего, несколько кристаллов платиносинеродистого бария, нанесенных на влажную коллодионную пластинку или на стеклянную пластинку, [3] покрытую тонким слоем каучука).

Измерения в инфракрасной части [4] производятся с помощью термоэлектрических приборов и спектральных аппаратов, в которых призма сделана из каменной соли или сильвинита, а линзы заменены посеребренными вогнутыми зеркалами.

Проще всего исследовать ультрафиолетовую часть спектра путем фотографирования в так называемых **спектрографах**. Они должны обладать приспособлениями для установки входной щели на различную длину и для точного передвижения фотографической пластинки, с тем, чтобы можно было получать возможно большее число спектров на определенных местах пластинки; первый и последний спектр в каждой серии является известным спектром сравнения (рис. 9, табл. III). Если требуется сфотографировать только одну какую-нибудь часть спектра, то можно с помощью вкладышей помещать в кассеты пластинки меньшего формата, которые, в большинстве случаев, рассчитаны на весь видимый и ультра-

---

[1] Впервые на применение этих приборов указал O. Lehmann; ср. Van-Cittert, Z. physikal. Ch. **120**, 284 (1926); Z. Instr, **46**, 557 (1916); Zeiss, Z. Instr. **41**, 246 (1921); Z. Physik **34**, 103 (1925).

[2] Ср. M. Boll, Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes, Paris (1914).

[3] Очень употребительный флюоресцирующий экран, который светится только под влиянием ультрафиолетовых лучей, описал Штейбинг [Steubing, Physikal. Z. **26**, 329 (1925)].

[4] Ср. Laski, Erg. d. exakt. Naturw. **3**, 86 (1924); Hdb. Physik XIX, 822; Lecomte, Le Spectre infrarouge, P. (1928); Henri, Etudes de Photochimie, P. (1919); Coblentz, Infrared spectra; Kohlrausch, Prakt. Physik (14. Aufl.), 31; Вейгерт, Оптические методы в химии, l. c.

фиолетовый спектр. Установка на возможно большую четкость линий обычно предусмотрена уже в конструкции приборов. Проконтролировать ее можно закладывая флюоресцирующую пластинку в кассету с откидывающейся крышкой, или помещая ее точно на то место, на котором при съемке находится фотографическая пластинка.

Ориентироваться в фотографических спектрах удобнее всего при помощи приспособления, которое позволяет отпечатать шкалу длин волн вверху и внизу пластинки (как это предусмотрено в больших моделях кварцевых спектрографов Цейсса, Крюса и Хильгера) (рис. 9, табл. III). Можно легко изготовить такую шкалу длин волн, измерив расстояния между линиями какого-нибудь известного спектра сравнения (ртутная, кадмиевая или амальгамная лампа) с помощью компаратора или измерительного микроскопа (стр. 744). Надо построить сначала градуировочную кривую, а затем начертить в большом масштабе шкалу длин волны, которую можно фотографически уменьшить до размеров длины изображения спектра. Пользуясь шкалами, напечатанными на прозрачных диапозитивных пластинках, можно легко определить длины волн какого-либо известного спектра, если наложить их на царапину, которую проводят острым ножом через все неизвестные спектры так, чтобы она проходила через одну и ту же спектральную линию в первом последнем спектре сравнения (рис. 7, табл. II). Подобным же образом можно ориентироваться в спектре часто применяемой железной дуги, если увеличить этот спектр на бромосеребряной бумаге, отметить у линий соответствующие взятые из таблиц длины волн или числа колебаний, а затем уменьшить изображение до размеров спектра.

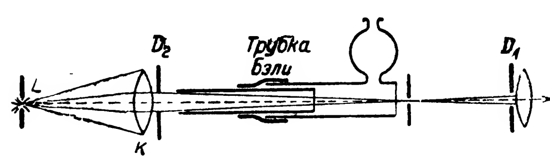


Рис. 593. Положение трубки Бэли перед щелью спектроскопа при применении защитных диафрагм.

В искровом спектре железа (рис. 4, табл. II) особенно легко найти двойную линию при 2667 Å и интенсивную линию при 5000 Å, тогда как ориентировка в дуговом спектре железа является задачей гораздо более трудной.

Для съемки спектров поглощения растворов применяют «трубки Бэли» (рис. 587 стр. 699), которые можно модифицировать для различных специальных целей, [1] или кварцевые винтовые кюветы Цейсса, [2] точно устанавливаемые на определенную, очень малую толщину слоя.

При употреблении длинных трубок Бэли для слоев большой толщины следует проверить, не уменьшает ли ее входное отверстие входного зрачка (рис. 593). В таком случае, почернение на фотографической пластинке было бы меньше, и делаемые отсюда фотометрические выводы были бы неправильными. Проверить отсутствие возможной здесь ошибки следует, заглянув на место спектра в камере спектрографа и наблюдая, заполнен ли светом весь объектив камеры также и при длинном слое

---

[1] Schäfer, Z. wiss. Phot. 8, 212 (1910).
[2] Ley, Z. wiss. Phot. 18, 190 (1908).

в трубке Бэли. В случае надобности, можно вблизи объектива камеры или у конденсора поместить диафрагмы меньших размеров (D_1 или D_2 рис. 593), которые при съемке всей серии сравниваемых спектров не должны перемещаться. При применении без конденсора точечного источника света (искра, дуга с железными электродами), который находится точно на оптической оси (см. стр. 707), эти ошибки можно не принимать во внимание. Светосила спектрографа, однако, при этом используется не полностью (см. стр. 682).

Спектральный анализ является наиболее точным и чувствительным аналитическим способом качественного обнаружения определенных элементов — в особенности металлов. Он основан на сравнении положения полученных линий с линиями, изображенными в таблицах и атласах. Прежние методы спектроскопии, описываемые в учебниках химии, касались, главным образом, открытия щелочных и щелочноземельных металлов, а также благородных газов, и использовали только видимый спектр. В последние годы применение спектрального анализа значительно расширилось благодаря использованию также и ультрафиолетового спектра. Сейчас представляется возможным не только быстро обнаруживать самые незначительные количества тяжелых металлов, но и определять порядок их количественного содержания. При идентификации элементов по их спектрам (спектральный анализ) нужно предпочесть бедные линиями спектры, которые легче поддаются расшифровке. Для этой цели пригодны спектры пламени с низкой температурой, которые содержат лишь первые линии дуговых спектров. [1] Полный дуговой спектр получается в вольтовой дуге и в пламени гремучего газа. По Гартлею, исследуемое вещество завертывают в мелко раздробленном состоянии в кусочек фильтровальной бумаги и затем постепенно вдвигают в пламя гремучего газа. [2] Дуговые спектры получают с помощью углей, просверленных по оси и наполненных прессованным «фитилем»; эти угольные «фитили» и содержат исследуемое вещество (см. стр. 694). Уголь с «фитилем» служит положительным электродом. Спектр содержит многочисленные «углеродные полосы», что следует принимать во внимание.

Еще проще можно получить спектры при помощи искрового разряда. Но так как конденсированные искры мощного индуктора развивают температуру, еще более высокую, чем вольтова дуга, то появляются многочисленные «искровые линии», испускаемые ионизированными атомами. Эти линии легко распознавать по их незначительной длине — если горизонтальная искра резко отображается на длинную щель спектрографа. Дуговые же линии выделяются над короткими искровыми в виде «длинных линий» Локьера или «последних линий» («raies ultimes»). Это название связано с тем, что эти линии еще можно наблюдать даже при самом незначительном содержании данного вещества. Искровые линии и «воздушные линии» можно почти полностью подавить, если во вторичную цепь катушки ввести самоиндукцию. Катушки самоиндукции («дросселя») имеются в продаже, так как они применяются в радиотехнике. Это дает возможность определять спектро-аналитическим путем вещества в предельных количествах, пользуясь «последними линиями».

[1] Franck, Erg. d. exakt. Naturw. II, 106 (1923).
[2] Auerbach, Z. wiss. Phot. 7 30 (1909).

искры заставляют проскакивать между электродами из исследуемых металлов или их сплавов. Лучше всего растворить исследуемое вещество в воде или кислоте и пользоваться электродами из платины, окружая один из них жидкостью (рис. 594). По Гартлею, вместо платиновой проволоки можно употреблять графитовые стерженьки, имеющие по поверхности желобки, в которые жидкость насасывается капиллярно. Эррера[1] рекомендует применение электродов в виде стерженьков из агар-агара, которые набухают в исследуемой кислоте.



Рис. 594. Электрод для изучения искрового спектра растворов.

На спектрограмме, полученной от такой искры в качестве источника света, несмотря на включение во вторичную цепь самоиндукции, в ультрафиолетовой части спектра наблюдается появление необычайно большого количества линий. Причиной их появления являются как наличие загрязнений в электродах, так и растворитель и его примеси. Так как обычно ищут только один металл, то применяют полуколичественный способ, дающий возможность оценить имеющееся количество вещества: разбавляют раствор до различных степеней и фотографируют искровые спектры непосредственно один за другим на одной и той же пластинке. Для этого очень удобно пользоваться подвижной щелевой диафрагмой с 6 отверстиями; в результате получают шесть прилегающих друг к другу спектров (рис. 6, табл. III). Первый и последний снимок делается с чистого растворителя, 4 остальных — при различных разбавлениях. При высших разбавлениях остается сравнительно мало линий, которые можно расшифровать при помощи отпечатанной на той же пластинке или наложенной на нее шкалы длин волн, пользуясь специальными таблицами. Этот общеупотребительный способ и некоторые его модификации описаны в целом ряде монографий и руководств.[2]

Газы исследуются в гейслеровских трубках под пониженным давлением (рис. 595). Чтобы избежать ртутных линий, нужно между разрядной трубкой и ртутным насосом поставить сосуд, охлаждаемый жидким воздухом. Неправильности, происходящие из-за материала электродов, устраняются «внешними электродами», окружающими концы трубки.

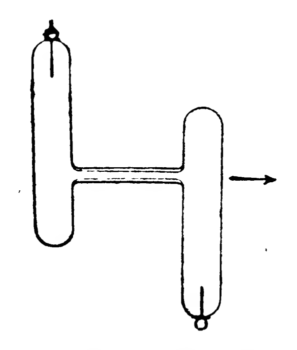


Рис. 595. Трубка Гейслера.

Фотометрия. Большая часть оптических измерений основана на фотометрическом сравнении освещенных поверхностей. Для крити-

---

[1] Errera, C. r. **176**, 1874 (1923).

[2] Между прочим: Gramont, C. r. **171**, 1106 (1920); Meggers, Kiess, Stimson, Scient. Pap. Bur. Stand. **18**, 235 (1922); Löwe, Z. techn. Physik (1924); Optische Methoden des Chemikers und Mediziners, Dresden (1925); Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente, Dresden (1929) (с увеличенными рисунками описанных в тексте спектрограмм); Joos, Hdb. d. Experimentalphysik, XXII (1929); Keller, Abderhaldens Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden. Abt. II, Lfg. 283; Twyman, Wave length tables for Spectral-analysis, Лондон, 1927; Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.; Gerlach и Schweitzer, Die chem. Emissions-Spektralanalyse, Lpz., (1929); Scheibe, Chemiker-Kal., III.

ческой оценки могущих возникнуть при этом погрешностей надо разобраться в основных понятиях фотометрии. [1]

Измерение неизвестного светового потока или яркости освещения можно производить субъективными и объективными методами. Все субъективные методы основаны на сравнивании неизвестного светового потока с другим, известным, интенсивность которого ослабляют до такой степени, чтобы оба потока создавали одинаковую освещенность сравниваемых фотометрических полей. Человеческий глаз может констатировать совершенно надежно только равную освещенность двух полей, но не определенное отношение освещенностей этих полей.

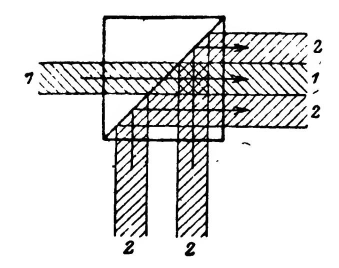


Рис. 596. Кубик Луммера-Бродхуна.

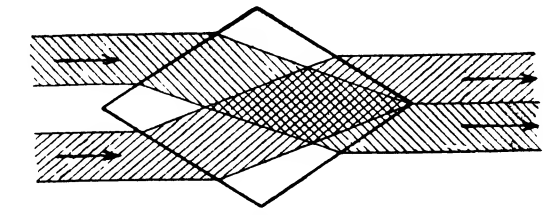


Рис. 597. Ромб Альбрехта.

По закону Вебера-Фехнера, касающемуся чувствительности к раздражениям, можно обнаружить различие в двух световых потоках только в том случае, если отношение создаваемых ими освещенностей больше некоторого определенного минимального значения. Порог различения соответствует, таким образом, определенной минимальной логарифмической разности обеих освещенностей. Она составляет для опытного наблюдателя в физиологически ярких цветах при средней яркости — 0,004, что соответствует разнице в интенсивностях, примерно, около 1%.

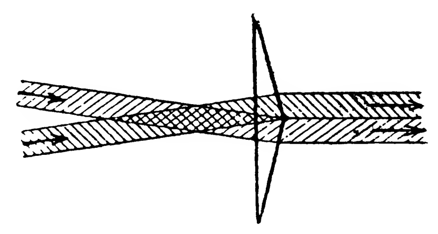


Рис. 598. Двойная призма.

Наиболее благоприятным условием для сравнения будет случай, когда оба сравниваемых поля непосредственно граничат друг с другом. Тогда при полном равенстве исчезает линия раздела. Таким образом, фотометрические приборы должны обладать таким приспособлением, при котором два различных световых потока были бы направлены так, чтобы они могли быть сравниваемы в непосредственной близости один около другого. Это осуществляется с помощью зеркал и призм. На рис. 596, 597 и 598 изображены наиболее употребительные: кубик Луммера-Бродхуна, ромб Альбрехта и двойная призма. Оба сравниваемых све-

[1] Учебники физики: Kohlrausch, Prakt. Phys.; Liebenthal, Prakt Photometrie; Köhler, Das Mikroskop u. seine Anwend.: Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden; Schaum, Lehrbuch der Photochemie u. Photographie: Bredigs Handbuch d. angew. phys. Chemie; Brodhun, Hdb. d. Phys. XIX, 194; Erg. d. exakten Naturw. 6, 231 (1927); Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.

товых потока заштрихованы различно (см. также ниже, стр. 731). Если условие, по которому оба сравниваемых поля должны находиться рядом, не выполняется, то точность фотометрических измерений становится значительно меньшей, нежели 1%. То же происходит, если сравниваемые поля обнаруживают видимую структуру. [1]

При известных условиях, пользуясь принципом контраста, можно снизить порог различения до половины его обычного значения. [2]

В качестве источника света известной силы, для сравнения выбирается упомянутая на стр. 688 нормальная лампа. Для абсорбционных измерений излучение какого-нибудь одного источника света разветвляют на два пучка, из которых один направляют (прямо или через прибор для ослабления света) к фотометру, а другой — через поглощающую среду. Недостаточное постоянство источника света в этом случае не так существенно. Ослабление света можно производить следующими способами: изменением расстояния от источника света; применением диафрагмы, вращающихся секторов, поглощающих слоев и, в особенности, клиньев; часто так же ослабляют интенсивность поляризованного света анализатором, повернутым на определенный угол. Согласно сказанному на стр. 680 и 681 при ослаблении света путем увеличения расстояния от источника света, в соответствии с законом, по которому освещенность убывает обратно пропорционально квадрату расстояния, нужно учитывать положение и форму входного отверстия и зрачка. К большим светящимся поверхностям и к длинным, в форме полос, источникам света [3] (напр., увиолевая лампа) применимы другие законы. Относительно применения секторов [4] ср. у ф. Гальбана и Зидентопфа[5] и ф. Гальбана и Эберта. [6] Если сила света должна быть изменена сменой диафрагм, то последние нужно очень точно поместить в один из зрачков, а оптические линзы должны быть тщательно коррегированы. [7] Серые клинья (стр. 701) должны также помещаться в одном из зрачков (ср. стр. 705). Их перемещения можно отмечать по линейной шкале или, в случае круговых клиньев, на круге, снабженном делениями. Логарифмическое ослабление света, вызываемое клином, пропорционально его перемещению. «Постоянная клина», т. е. ослабление света при перемещении клина на единицу шкалы, устанавливается калибровкой с помощью другого фотометра. Простое приспособление для измерения перемещения клиньев можно построить из нижней части негодной ручной фотокамеры.

Для химико-оптических измерений наиболее пригоден **поляризационный фотометр**. Особенно удобен фотометр Мартенса.[8]

---

[1] Ср. Goldberg, Der Aufbau des photogr. Bildes, Hall (1922).

[2] См. Liebenthal, Prakt. Photometrie, 180; Lummer в Müller-Pouillet, Optik (10 Aufl.) 28 (1907).

[3] Plotnikow, Z. physikal. Ch. 58, 232 (1907); Allg. Photochemie, Berlin 111, (1920); Вейгерт. Оптические методы химии.

[4] Ср. Lummer и Brodhun, Z. Instr. 16, 299 (1899); Ives, Physikal. Ber. 5, 796 (1914); Koch, Ann. Physik 30, 841 (1909).

[5] v. Halban и Siedentopf, Z. physikal. Ch. 100, 208 (1922).

[6] v. Halban и Ebert, там же 112, 332 (1924).

[7] Füchtbauer и Hofmann, Ann. Phys. 43, 104 (1914); Hauser, Z. Physik 29, 359 (1924).

[8] Пределы ошибок обсуждаются у Schaum и Stöss, Z. wiss. Phot. 23, 52 (1924); см. также Вейгерт, Оптические методы химии.

Принцип его устройства изображен на рис. 599. Сравниваемые световые потоки I_1 и I_2 поступают через два входных отверстия *I* и *II* в трубку, в которой они, с помощью двоякопреломляющей линзы Волластона *W*, разлагаются на два перпендикулярно друг к другу поляризованных пучка света, которые дают изображения щелей *I* и *II* соответственно в *1h*, *1v*, *2h* и *2v*. Введенная в ход лучей двойная призма смещает сравниваемые световые потоки *1v* и *2h* так, что они совместно выходят через выходное отверстие. Правая грань двойной призмы *Z* освещена при этом потоком *1vr*, а левая — потоком *2hl*. Они имеют обычно различную интенсивность, которая может быть выравнена помощью вращающегося анализатора *N*, так что ребро раздела исчезает. При отсчете угла поворота анализатора берется среднее из отсчетов во всех четырех квадрантах или, по крайней мере, среднее из отсчетов в первом и четвертом квадранте. Тогда, пользуясь формулой

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{I_1}{I_2}$$

можно вычислить отношение интенсивностей обоих сравниваемых световых потоков. Чтобы не делать результат зависящим от случайных ошибок фотометра, сначала определяют отношение обоих постоянных световых

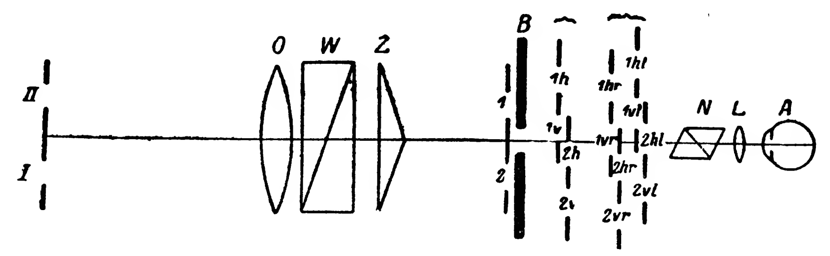


Рис. 599. Схема устройства поляризационного фотометра Мартенса.

потоков без поглощающего вещества по углу α_0, а затем — с поглощающим веществом — по углу α. В таком случае ослабление света выражается отношением:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha} .$$

Кроме поляризационного фотометра, за последнее время большое распространение получил ступенчатый фотометр («Stufenphotometer») Цейсса. Ослабление постоянного светового потока производится при помощи квадратных диафрагм, помещенных точно в зрачках; величина отверстия этих диафрагм изменяется с помощью микрометрического винта с барабаном. Деления на барабане соответствуют одинаковой степени открытия диафрагмы. Наблюдаемые при помощи лупы полукруглые фотометрические поля соприкасаются между собою, будучи разделены тонкой и резкой границей. Применяя окрашенные фильтры и другие добавочные приспособления, можно пользоваться ступенчатым фотометром как обыкновенным фотометром, как колориметром, измерителем цвета, нефелометром, тиндалометром, флуорометром и, в известных пределах, как спектрофотометром.

Все описанные методы ослабления света — увеличением расстояния от источника света, диафрагмами, вращающимися секторами и поляризатором — имеют то преимущество, что степень ослабления света не зависит от спектральной области. В противоположность этому светоослабляющие фильтры и клинья, хотя бы они и были «нейтрально-серыми», показывают явную зависимость «постоянной» клина от спектра; последняя должна быть поэтому определена путем сравнения. Практически нейтрально-серый фильтр может быть изготовлен по Гаму, Феру и Биттнеру [1] и по указаниям Винтера [2] из частой металлической сетки, помещаемой на месте одного из зрачков.

Предпосылкой для всех методов субъективной фотометрии, при которых всегда устанавливается одинаковость двух сравниваемых полей, расположенных возможно близко друг от друга, является абсолютно равномерное освещение этих полей. Последнее достигается правильной установкой освещения, что, впрочем, в большинстве случаев предусмотрено в конструкции самого фотометра, или достигается на основании принципов, изложенных на стр. 682. Получение равномерных полей облегчается косвенным освещением при помощи или диффузно рассеивающей свет белой поверхности, или молочного стекла, или, наконец, молочной целлулоидной пластинки (матовое стекло не дает равномерного освещения). [3]

Объективная фотометрия. Объективные фотометрические методы применяются в тех случаях, когда фотометрируемые световые потоки, по своему спектральному составу или вследствие малой их интенсивности, не могут быть измеряемы глазом, или когда должна быть зарегистрирована быстро меняющаяся интенсивность этих последних. Фотографические методы уже описаны на стр. 704. Любой фотометр можно приспособить для фотографической фотометрии, заменив глаз фотокамерой. [4] В этом случае нужно сделать серию снимков при различных значениях отношения интенсивностей $\frac{I_1}{I_2}$ и на негативе выбрать изображение, при котором пограничная черта исчезает (ср. стр. 713).

При объективных измерениях света в инфракрасной части спектра пользуются обычно термостолбиками и чувствительными гальванометрами. Особенно пригодными являются линейные термостолбики [5] (Шмидт и Генш, Фюсс, Цейсс, Гильгер и др.). Гальванометр должен иметь приблизительно такое же сопротивление, что и термостолбик. Очень пригодны хорошие зеркальные гальванометры или изготовленные в последнее время Цейссом шлейф-гальванометры, сопротивление которых составляет величину порядка 10 ом; отсчет на последнем ведется при помощи сильно увеличивающего микроскопа (подробнее см. на стр. 736).

Измерения излучения с помощью щелочных фотоэлементов особенно удобны в коротковолновой части спектра. [6] Разработку метода для

[1] Ham, Fehr и Bittner, J. Franklin Inst. **178**, 299 (1915).
[2] Winther, Z. wiss. Phot. **22**, 125 (1923).
[3] Об измерении очень малых интенсивностей света см. Вейгерт, Оптические методы химии.
[4] Описание у Вейгерта, l. c.
[5] Относительно вакуумных термостолбиков ср. Kohlrausch, Prakt. Phys. 16 изд., стр. 459; Moll и Burger, Z. Physik **32**, 575 (1925).
[6] Lenard, Handb. d. Exp.-Phys. XXIII, стр. 1505.

химических измерений можно найти у ф. Гальбана и Гейгеля,[1] ф. Гальбана и Зидентопфа,[2] ф. Гальбана и Эберта,[3] Поля,[4] Зурмана.[5] Там же указана относящаяся сюда литература. Точность измерения, особенно при дифференциальном фотоэлектрическом методе, может превысить точность лучших субъективных методов примерно в сто раз. Щелочные фотоэлементы из увиолевого стекла, наполненные благородными газами, можно, пользуясь обстоятельным руководством Эльстера и Гейтеля,[6] приготовить самостоятельно; однако, в большинстве случаев для этого приходится тратить много времени, пока получатся хорошие элементы.[7] Фотоэлектрический ток можно усилить помощью усилительных ламп, что облегчает измерения.[8]

Селеновые и талофидные фотоэлементы (фотоэлектрически проводящая модификация сульфида таллия[9]) можно применить в качестве светочувствительных элементов для видимой и длинноволновой части спектра. Их инерция может вредить измерениям. При этих объективных методах измерение сравниваемых световых потоков производят не одновременно, а друг за другом. Таким образом, источник света в течение короткого промежутка времени между двумя измерениями должен быть практически постоянным. В результаты измерений попадают таким образом все погрешности, происходящие из-за непостоянства источника света, на которые уже указывалось на стр. 687 и 689. При особо благоприятных условиях можно добиться точности до 2%. Электрические измерения обычно являются относительно более точными, чем степень постоянства источника света.

С помощью дифференциального метода можно избавиться от этих ошибок, поступая так же, как и при субъективной фотометрии, т. е. раздваивая источник света и направляя световые потоки по двум путям в фотометр; фото-токи уравнивают одним из нулевых электрических методов. Примеры очень точных объективных дифференциальных измерений такого рода можно найти у П. П. Коха и Гооса,[10] Вильдермута,[11] у Гальбана и Зидентопфа (l. c.), у Гибсона,[12] Дебсона,[13] Тоя[14] и у др.

Установка Коха представляет собою фотоэлектрический **микрофотометр**, приспособленный специально для измерений почернения спектральных линий, рентгеновских линий, диаграмм Дебая-Шеррера и т. д.

[1] v. Halban и Geigel, Z. phys. Ch. **96**, 214 (1920).
[2] v. Halban и Siedentopf, там же **100**, 208 (1922).
[3] v. Halban и Ebert, там же **112**, 331 (1924); Z. Physik **14**, **182** (1923).
[4] Pohl, Naturw. **15**, 933 (1927).
[5] Suhrmann, Physikal. Z. **30**, 959 (1929); см. также Simon и Suhrmann, Lichtelektrische Zellen (1930); Zworykin и Wilson, Photo-electric cells, 4 (1930)
[6] Elster и Geitel, Physik. Z. **12**, 609 (1911); **14**, 741 (1913); Kohlrausch, Prakt. Phys., **16** изд., 748; см. также Simon и Suhrmann (l. c.).
[7] Фото-элементы в СССР производятся Электроламповым заводом в Москве, Центральный радио-лабораторией в Ленинграде и др. институтами.
[8] Rosenberg, Naturw. **9**, 359, 389 (1921); см. также книги, цит. в сноске 4.
[9] Case, Physik. Ber. **15**, 289 (1920).
[10] Koch и Goos, Ann. Physik **39**, 705 (1912); Physikal. Z. **27**, 41 (1925); Goos, Z. Inst. **41**, 313 (1921).
[11] Wildermuth, Pflügers Arch. **183**, 91 (1920).
[12] Gibson с сотрудниками, Scient. Pap. Bur. of Stand. **18**, 134 (1922).
[13] Dobson, Pr. Roy. Soc. (A), **104**, 28 (1923).
[14] Toy, Journ. of Scient. Instr. **4**, 369 (1927).

Лучи источника света, проходя через конденсор микроскопа, отбрасываются на механически передвигаемую пластинку со спектром и, после поглощения в зачерненных местах пластинки, попадают на фотоэлектрический элемент, который соединен со струнным электрометром. Отклонения электрометра регистрируются на движущейся бромосеребряной бумаге, перемещение которой связано с механизмом, приводящим в движение применяемую пластинку. Таким образом, абсциссы точек получающейся кривой регистрации оказываются связанными определенным переводным соотношением с линиями на спектрограмме. Для получения количественных результатов спектрограмма должна быть снабжена несколькими определенными отметками известной интенсивности, по которым можно было бы вывести истинные почернения.

Для целей измерения в ультрафиолетовой части спектра следует упомянуть о косвенном методе Винтера,[1] так называемой **флуорометрии**, которая основана на субъективном определении яркости флуоресценции некоторых флуоресцирующих веществ. Флуоресценция эта возбуждается потоками ультрафиолетовых лучей, которые подлежат измерению.[2]

Гетерохромная фотометрия. Если сравниваемые поля окрашены различно, установка на одинаковую яркость с помощью глаза весьма ненадежна. В этом случае обычно устанавливают на одинаковость «впечатления яркости», но при этом разумеется вследствие различной окраски обоих сравниваемых полей, исчезновения линии раздела достичь невозможно. Для наших целей можно применять методы гетерохромной фотометрии, критически рассмотренные в обзоре А. Кольрауша.[3]

Сравнивать видимую (ощутимую) яркость различных красок можно и объективным способом, применяя, например, в качестве светочувствительного прибора цезиевый фотоэлемент, цветочувствительность которого приближается к цветочувствительности нормального глаза. По Кобленцу и Эмерсону,[4] применяют термостолбик с фильтром, пропускающим для каждого цвета такую часть падающей на него энергии, которая пропорциональна ее световому действию.

Пирометрия. Температуры заведомо бо́льшие, чем температура каления, могут быть фотометрически измерены с помощью оптического пирометра, при условии, что раскаленное тело излучает приблизительно, как черное.[5] Очень удобен пирометр Гольборна и Курльбаума, имеющий угольную четырехвольтную лампочку накаливания, в плоскость нити

---

[1] Winther, Z. Elektrochem. **19**, 389 (1913); Z. wiss. Phot. **22**, 33 (1922).

[2] О флуорометрическом методе измерения абсорбции в ультрафиолетовой части спектра см. Л. Тумерман, Журн. физ. хим., 1930.

[3] Kohlrausch, Pflügers Arch. **200**, 216 (1923); см. также Gibson, Physikal. Ber. **5**, 1694 (1924); Schrödinger, Ann. Physik **63**, 397 (1920); Müller-Pouillet, Handb. d. Physik 2 изд. (1926), Bd. II, **1**, 544; v. Kries, Naturw. **11**, 561 (1923); Brodhun, Erg. d. exakt. Naturw. **6**, 246 (1927); Voege, Phot. Korr. **65**, 218 (1929); Luther, Z. techn. Physik **8**, 555 (1927); Schaum, Z. physikal. Ch. **131**, 231 (1928).

[4] Coblentz и Emerson, Bur. of Stand. Bull. **14**, 231 (1918); Dorcas и Forbes, J. Am. chem. Soc. **49**, 3081 (1927).

[5] По Kohlrausch'у, 16 изд., стр. 151; Holborn и Kurlbaum, Ann. Physik **10**, 225 (1903); Henning (с помощью спектрофотометра), Z. Instr. **30**, 62 (1910); Pirani (с помощью светофильтров), Verh. Dtsch. physikal. Ges. **15**, 826 (1913); v. Wartenberg и Moehl, Z. physikal. Ch. **128**, 445 (1927).

которой (повернутой на рис. 600 на 90°) отбрасывается через линзу объектива изображение раскаленной поверхности, в случае нужды могущее быть ослабленным с помощью приспособления из серых стекол; оно визируется одновременно с петлей нити лампочки окуляром через темнокрасное стекло. Температуру каления нити можно менять при помощи регулировочного реостата, а силу тока измерять каким-нибудь измерительным прибором. При высоких температурах регулируют накал нити так, чтобы яркая нить накала исчезала на несколько более темном фоне. Градуировка измерительных приборов в градусах температур производится с помощью накаленного тела, температура черного излучения которого определяется термоэлементом.

Пирометр Ваннера состоит из поляризационного спектрофотометра Кенига (стр. 722), имеющего маленькую лампочку накаливания, которая освещает одну щель через матовое стекло и может быть установлена на постоянную яркость при помощи регулировочного сопротивления. Через другую щель визируется измеряемая раскаленная поверхность, и вращением анализатора устанавливается одинаковая яркость обоих полей. Определение нужного добавочного сопротивления производят помощью калибровки с помощью амилацетатной лампы перед второй щелью. Температура неизвестной раскаленной поверхности, излучение которой может быть ослаблено темным серым стеклом, определяют из положения анализатора по таблицам.

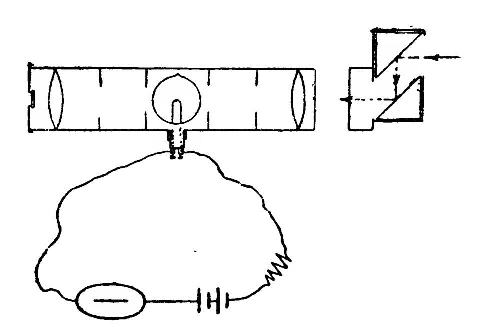


Рис. 600. Пирометр Гольборна и Курльбаума.

Так как спектральное распределение энергии зависит от температуры раскаленного черного тела, то отношение интенсивностей коротковолнового и длинноволнового цвета различно в зависимости от температуры. На этом основан метод Гнатека [1] для фотографического определения температур с помощью строго селективных цветных светофильтров.

Измерение почернения фотографических слоев. Разработан целый ряд специальных фотографических методов. [2] В этих случаях мы имеем дело с измерениями мутных сред, которые можно производить с гораздо меньшей уверенностью в точности результатов, чем при измерении абсорбции в прозрачных системах. [3]

Спектрофотометрия. [4] Правильным сочетанием фотометра с моно-

---

[1] Hnatek, Z. wiss. Phot. 22, 92 (1923); ср. также Henning Physikal. Ber. 6, 876 (1925).

[2] См. большие руководства по фотографии, а также Вейгерт, Оптические методы химии.

[3] Там же.

[4] Большие сводки в этой особенно важной для химиков области см. в работах, Ley, Handb. d. Physik Bd. XIX и XXI; Joos, Hadb. d. Exper.-Phys., Bd. XXII; Scheibe, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden v. Abderhalden, Abt. II, Lfg. 284; Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie; Вейгерт, Оптические методы химии.

хроматором (совпадение оптических осей и зрачков) каждый фотометр может быть превращен в спектрофотометр, при помощи которого можно измерять интенсивности и ослабления света в различных частях спектра. В большинстве случаев обе части соединяются в одном приборе.

Чтобы устранить источник ошибок при гетерохромной фотометрии, измерения надо вести путем сравнения в одной и той же области спектра. Чувствительность спектрофотометра зависит от распределения спектральной чувствительности воспринимающего инструмента (глаз, термостолбик, фотоэлемент). Для химических целей особенно важно исследование спектров поглощения. Можно установить большое различие в поглощении различными веществами уже при качественном наблюдении с помощью обыкновенного спектроскопа; в последнем область избирательного поглощения (полосы или линии) можно распознать тем отчетливее, чем меньше дисперсия спектроскопа. Качественным спектральным анализом абсорбции особенно много занимался Форманек.[1] На фотографической спектрограмме какого-нибудь вещества, абсорбирующего в ультрафиолетовой части света, области абсорбции кажутся пустыми местами в зачерненном спектре.

Для более точной характеристики поглощающих веществ безусловно необходимо произвести количественные спектрофотометрические измерения с тем, чтобы иметь возможность определять спектры поглощения, которые характерны для данного поглощающего вещества.

Основой всей абсорбционной спектрофотометрии является **закон Ламберта-Бера**, устанавливающий зависимость между отношением $\frac{I_0}{I}$ — интенсивностей света падающего на поглощающее вещество и проходящего, — концентрацией поглощающего вещества c и толщиной слоя d. Логарифм этого отношения есть «экстинкция» (или «плотность») E; закон формулируется так:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = kcd,$$

где k — есть постоянная для определенной длины волны λ; * совокупность ее значений для всего спектра образует «спектр поглощения», а ее графическое изображение дает «кривую поглощения». В случае, если закон абсорбции справедлив, то k не зависит от c и d. Проверка закона производится так: фотометрически определяют ослабление света для различных толщин и концентраций и, таким образом, проверяют константу k. Всегда надо при этом указывать единицы, в которых измерены c и d. Если в поглощающей системе, например в растворе, содержится несколько веществ (1, 2 . . .), которые поглощают одну и ту же длину волны λ, то имеет место аддитивное соотношение:

$$\log \frac{I_0}{I} = E = E_1 + E_2 + \ldots$$

---

[1] Formanek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf Spektroskopischem Wege (1908).

* См. дополнения на стр. 764.

из которого при известных значениях $k_1, k_2 \ldots$ фотометрическим способом можно количественно определить концентрации различных веществ.[1, 2]

Если на координатную сетку нанести не самую экстинкцию, а ее логарифм, отложив по оси абсцисс длину волны, то окажется, что ход кривой не будет зависеть от концентрации и толщины слоя. Эта кривая позволяет, таким образом, для систем, концентрации которых неизвестны, построить кривые, характерные для этого вещества, — именно так называемые «типичные цветовые кривые» («typische Farbkurven»). Абсорбционные спектры очень большого числа веществ см. в таблицах и атласах.[3]

Отклонения от абсорбционного закона становятся особенно заметными при таком логарифмическом построении. Эти отклонения от закона Бэра указывают на то, что в поглощающей системе, благодаря химическому обмену или взаимодействию соседних частиц, создается новое поглощение, и позволяют, таким образом, судить об оптическом состоянии системы.

Точность фотометрических измерений. Чтобы иметь возможность правильно судить об отклонениях от нормального хода кривой, нужно иметь в виду, что ошибки, которыми грешат обычные фотометрические методы, зависят не от самого поглощающего вещества. Так как экстинкция есть логарифм отношения интенсивностей, то ошибка, которая, например, получается в определении концентрации, зависит от абсолютного значения E.[4] Рассмотрение возможных ошибок приводит к тому, что, например, при субъективных фотометрических методах экстинкция может быть определена лишь с точностью до 0,004, потому что, как было указано на стр. 713, отношение интенсивностей может быть измерено только с точностью до 1%. При экстинкции порядка 0,1 это давало бы ошибку в 4%; ошибка эта входит также в показатель поглощения и в концентрацию, определяемую фотометрически. При экстинкции, равной 1, ошибка составляет лишь 0,4%. Вообще же, при измерениях интенсивности света не непосредственно, а фотографическим путем, ошибки измерения значительно выше 1%, вследствие чего соответственно увеличиваются и ошибки в определении k и c.[5] Так, при фотографическом фотометрировании можно рассчитывать на логарифмическую точность максимум в 0,02 (5% от I); при быстрых же наблюдениях нередки ошибки от 25 до 100%, что соответствует логарифмическим ошибкам около 0,1—0,3. Оценка этих фотографических ошибок на пластинках различной степени почернения становится возможной только в том случае, если относительно свойств самой фотографической пластинки можно получить достаточно данных, засняв кривые почернения и «кривые деталей» (стр. 704—705).

---

[1] Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1496 (1916).

[2] Krüss, Kolorimetrie und Spektralphotometrie; Reiff, Z. physikal. Ch., **76**, 21 (1911).

[3] Uhler и Wood, Atlas of Abs. Spectra, Washington (1907); Mees, Atlas of Abs. Spectra, London (1909); Лазарев, Атлас спектров красящих веществ, Ленинград, (1927); v. Halban, Landolt-Börnstein, IV изд. и дополн. том; Luckiesh, J. Frankl. Inst. **184**, 73—94, 227—250 (1917).

[4] v. Halban и Ebert, Z. physikal. Ch. **112**, 333 (1924).

[5] Koch, Ann. Physik **30**, 867 (1909).

Свойственные всем этим фотометрическим методам погрешности в определении E, k и c (ΔE, Δk и Δc) для различных значений ΔI и E собраны в следующей таблице: [1]

Ослабление света		ΔE, Δk, Δc при точности измерений в				
ΔI	$E = \lg \frac{I_0}{I}$	1%	5%	10%	25%	100%
90%	1,0000	0,43	2,17	4,2	10	30% от E
50%	0,3010	1,46	7,2	14	30	100% от E
10%	0,0458	9,6	47,0	90	200	700% от E
5%	0,0223	20,0	100,0	200	400	1400% от E
1%	0,0044	100,0	500,0	1000	2000	7000% от E

Субъективные спектрофотометрические измерения производятся большей частью с помощью спектрофотометров, представляющих собой соединение спектроскопа с фотометром. Описание их устройства можно найти в учебниках оптики и фотометрии. [2] Для химических измерений абсорбции самым удобным является **поляризационный спектрофотометр Кенига и Мартенса.** [3] Поглощающие растворы могут быть исследованы в трубках для наблюдения длиною в 2, 5, 12 и 25 см; к прибору приложены по две штуки каждого размера. Для изучения слоев меньшей толщины в двухсантиметровую трубку вкладывают кусочки стекла, толщиной в 10 или 19 мм (тела Шульца), так что остается слой жидкости в 10 или 1 мм. Удобное приспособление для освещения по Мартенсу, присоединенное к прибору, дает очень равномерную яркость сравниваемых световых потоков.

При изучении непрерывных спектров, из которых с помощью окулярной щели можно выделить узкую область длин волн, в качестве источника света применяют ленточные или обыкновенные газонаполненные лампы накаливания и вольфрамовые дуговые лампы, а для чистого монохроматического света — легко отделяемые группы линий ртутной или амальгамной лампы.[4] Измерения при помощи прибора производятся большей частью «методом замещения», при котором угол поворота анализатора, соответствующий фотометрическому равновесию, измеряется дважды (α_1 и α_2), при чем трубки с чистым растворителем и раствором вводятся попеременно в оба пучка лучей. Значение отношения $\operatorname{tg}\alpha_1/\operatorname{tg}\alpha_2$ (не квадратичная формула стр. 715) дает тогда прямо ослабление света, вызванное растворенным веществом за вычетом потери света на поглощение растворителем и на отражение от закрывающей трубку пластинки. [5]

[1] Предложенной Гальбаном.

[2] Вейгерт, Оптич. методы химии, l. c.

[3] Martens и Grünbaum, Ann. Physik, **12**, 1004 (1907). Перед началом измерений безусловно необходимо тщательно проработать оригинальную статью.

[4] При пользовании амальгамной лампой часто мешает колеблющаяся интенсивность «амальгамных» линий. Для измерений поэтому приходится выбирать периоды спокойного горения лампы.

[5] Martens и Grünbaum, l. c., стр. 990; Kohlrausch, Prakt. Phys., 16-е изд., стр. 427; Вейгерт, Оптич. методы химии, Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, Leipzig., стр. 150 (1928).

При хорошей юстировке прибора фотометрическая точность установки может быть доведена опытным наблюдателем в физиологически яркой средней спектральной области до 1%. При большой экстинкции (2,0 и больше) часто наблюдаются несколько отличные цветовые нюансы сравниваемых полей, возникающие вследствие попадания «фальшивого света» со стороны растворителя. Это неудобство легко устранить, устанавливая цветные светофильтры, которые пропускают исключительно измеряемый цвет. При достаточно сильных источниках света можно значительно расширить область измерения, вставляя на стороне растворителя цветное стекло цвета раствора или темный серый фильтр, плотность которого заранее определена, и прибавляя ее к измеряемой плотности неизвестного раствора. Таким образом можно измерять экстинкции, величина которых доходит до 4,0.

Нернст и Гильдебранд [1] переделали пирометр **Ваннера** (стр. 719) в удобный спектрофотометр.

Можно производить быстрое определение поглощения растворами в относительных величинах по методу Вейгерта, [2] сравнивая с помощью монохроматора неизвестный спектр со спектром поглощения в различных концентрациях и толщинах слоя хорошо известного нормального раствора, подчиняющегося закону Бэра. Таким раствором является смесь эквимолярных количеств $CuSO_4$ и K_2CrO_4 в 2 норм. аммиаке. [3] Наибольшая достижимая концентрация компонент — 0,1-молярная.

Еще быстрее — в несколько минут — можно производить определение спектров поглощения и отражения при помощи **спектроденсографа Гольдберга**. [4] Инструмент дает возможность непосредственно записывать спектральные кривые поглощения или отражения.

Применяя цветные светофильтры, пропускающие лишь очень узкий участок спектра, или, что еще точнее, пользуясь в качестве источника света лампой с далеко отстоящими группами линий (Hg - лампа), можно для спектрофотометрических измерений пользоваться любым фотометром, в пределах пропускной способности фильтров (ступенчатый фотометр Цейсса, см. стр. 715).

Если сравниваемые фотометрические поля не наблюдаются глазом, а фотографируются камерой, то можно применять все субъективные спектрофотометры и в *длинноволновой ультрафиолетовой области* (Лютер), которая еще пропускается стеклянными линзами и призмами. Шмидт и Генш выпускают изготовленный по принципу Кенига поляризационный фотометр, в котором применяются только пропускающие ультрафиолетовые лучи материалы (кварц, флуорит и известковый шпат), так что с его помощью можно производить измерения также и в коротковолновой части ультрафиолетовой области спектра. При всех измерениях при помощи серийных съемок (большей частью,

---

[1] Hildebrand, Z. Elektrochem **14**, 349 (1908).

[2] Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1513 (1916); Scheibe, Chem. Kal. **1930**, III, 276; Вейгерт, Оптич. методы химии, l. c.

[3] V. Halban и Siedentopf, Z. physkal. Ch. **100**, 208 (1922); Landolt-Börnstein, 5 изд., стр. 897.

[4] Описан у Elvegård, Staude, Weigert, Z. physikal. Ch. (B), **2**, 149 (1929); Rinne и Rösch, N. Jahrb. Mineralogie, Beil. Bd. **57 A**, 823 (1928); см. также Goldberg, Melliands Textilber. **5** (1925).

достаточно трех серий) отыскивают установку светоослабляющих собирательных линз на одинаковое почернение сравниваемых фотометрических полей. [1]

Клиновая фотометрия. При определении спектров поглощения фотографическим путем очень удобно применение клинообразных кювет или клиньев перед щелью спектрографа. Если взять такую кювету в виде клина, наполненную абсорбирующим раствором, и поместить ее перед длинной щелью спектрографа, то изображение спектра появится на фотографической пластинке, ограниченное с одной стороны краем тени в виде кривой (рис. 7, табл. II). [2] Граница тени соответствует значению порога, который, в зависимости от спектральной области, соответствует различным толщинам раствора в клинообразной кювете. [3] Ясно, что очертания теневой границы определяются и распределением спектральной чувствительности фотографической пластинки, и распределением энергии источника света по длинам волн. Поэтому полученная кривая дает лишь искаженное изображение истинной кривой поглощения; однако, при применении одних и тех же пластинок и одного и того же источника света, она все же характерна для данного поглощающего раствора.

Количественно самую кривую поглощения можно определить, если перед щелью поместить градуированный в различных спектральных областях серый клин (стр. 701). Приготовленные по рецепту Гольдберга «серые клинья» имеют увеличивающуюся к ультрафиолетовой части константу [4] a_λ; спектрограмму снимают дважды на одной той же пластинке только через клин и через слой поглощающего раствора известной толщины. Далее нужно определить высоту теневой границы в присутствии поглощающего вещества (h) и в его отсутствии (h_0), после чего по формулам

$$E_\lambda = a_\lambda (h_0 - h) \quad \text{и} \quad k_\lambda = \frac{E_\lambda}{cd}$$

определить экстинкцию E_λ и постоянную поглощения k_λ для отдельных спектральных линий. Подробности см. у Эвеста и Лютера.[5]

Метод Гартлея-Бэли. Как клиновой метод для фотографической фотометрии можно рассматривать также очень известный метод Гартлея, разработанный Бэли. [6] Так как длинную спектрографическую щель очень трудно осветить равномерно, то обычно работают с короткой щелью и для каждой отдельной толщины слоя поглощающего раствора снимают отдельный спектр. Постепенное изменение толщины

---

[1] См. Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.

[2] Uhler и Wood, Carnegie-Institution, № 71, Washington (1907); Wood, Phys. Optics, стр. 437.

[3] Можно границу тени установить точнее, если, по предложению Лютера [Ewest, Диссерт., Берлин (1913)], над фотографической пластинкой поместить частую сетку, петли которой на границе делаются невидимыми.

[4] См. v. Halban с сотрудниками, Z. physikal. Ch. **100**, 218 (1922); **112**, 332 (1924); Hyman, Диссерт., Лейпциг (1924).

[5] Ewest, Диссерт., Берлин. 1913; Вейгерт, Оптич. методы химии.

[6] Точные указания для съемок, между прочим, см. у Reddelien в Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, т. I, стр. 280; дальнейшее см. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **10**, 152 (1913); Gelbke, там же **10**, 6 (1913) с многочисленными практическими указаниями.

слоя, соответствующее клинообразной кювете, можно получить при помощи упомянутой на стр. 710 трубки Бэли, наполненной поглощающим раствором. Чтобы иметь возможность с одной обыкновенной трубкой Бэли возможно шире менять интервалы произведения *cd*, ее наполняют последовательно растворами различных концентраций. Чтобы в серии спектрограмм, заснятых при различных концентрациях, спектры можно было бы правильно сопоставлять друг с другом, толщину слоя увеличивают от спектра к спектру в геометрической прогрессии (рис. 8, табл. II).

Чтобы избежать при съемке ошибок, нарушающих правильную картину спектрограмм, полезно составить себе перед съемкой наглядную табличку, в которой рубрики расположены в следующей последовательности:

1) установка передвижных кассет;
2) текущие номера спектров;
3) концентрация;
4) толщина слоя;
5) произведение $c \cdot d$;
6) значение $\log c \cdot d$;
7) место для промеров негатива.

Установка источника света (железная дуга, или железо-никкелевая искра, алюминиевая искра под водой, непрерывный спектр водородной трубки, ртутная лампа и проч.; ср. стр. 694 и след.), конденсора, трубки Бэли и внутренней диафрагмы спектрографа производится по способам, описанным на стр. 707 и 710.

Отдельные снимки делаются при одном и том же времени экспозиции, которое устанавливается предварительным опытом. Воспроизводить короткие выдержки (короче 5 секунд) простыми средствами (примитивным моментальным затвором) трудно; более длинные выдержки, порядка нескольких минут, создают неудобство в смысле удлинения всей съемки.

Самые снимки начинают делать со спектра сравнения на подходящем месте пластинки, а затем наполняют трубку Бэли самым разбавленным раствором и в самом тонком слое. Снимки затем производятся в порядке геометрического возрастания произведения $c \cdot d$ по заранее составленной таблице. Для неизвестного вещества полезно делать пробный снимок с возможно более широким интервалом произведений *cd*, идя большими ступенями; при переходе же к серии снимков ступени нужно делать более мелкими.

Промер спектрограмм производится, по предложению Гартлея и Бэли, таким образом, что в каждом спектре с помощью шкалы длины волн (стр. 709) определяется длина волны или число колебаний последней видимой линии спектра, которые и заносятся в графу седьмую таблицы. При этом ясно обнаруживается недостоверность измерения, вызываемая различной интенсивностью отдельных линий; дело в том, что сильная линия источника света появляется и при больших толщинах слоя и выглядит как более слабая. Эти неравномерности легко распознаются в спектре, как необусловленные абсорбирующим веществом; их можно исключить при построении кривых. Однако о б ъ е к т и в н а я ценность этих измерений, разумеется, этим значительно понижается. Затем на ординату наносят принадлежащую одному спектру величину $\log c \cdot d$, а измеренные длины волн или числа колебания откладывают на абсциссе и найденные таким образом точки соединяют «кривой колебаний», имеющей ту форму,

что и граница тени в спектральных сериях. Рис. 8 таблицы II относится к случаю раствора KNO_3 в воде.

Чтобы избежать на оси ординат отрицательных логарифмов, принято откладывать не непосредственно величину log *c·d*, а логарифм толщины слоя, при которой раствор наименьшей концентрации имел бы то же значение *c·d*. (Примеры см. в новейшей литературе по органической химии).

При разборе спектрограмм имеют значение места соприкосновения заснятых при различных концентрациях серий спектров, так как они дают возможность качественно судить о справедливости закона Бера; при этом можно решать вопрос о том, возможно ли наблюдаемые кривые вообще рассматривать как характерные для данного поглощающего вещества. Перемещение длины волны при различных *c* и одинаковых *c·d* свидетельствует об отклонениях от закона. Нужно, однако, предостеречь от ошибок, могущих вкрасться в результат, из-за абсорбции самого растворителя и неравномерного освещения при различных толщинах слоев. Поэтому особенно тщательно следует озаботиться очисткой органических растворителей. [1]

Количественная фотографическая спектрофотометрия. Вследствие уже упомянутого на стр. 724 искажения кривой значений порога, метод Гартлея-Бэли можно рассматривать лишь, как полуколичественный метод. Его количественная ценность заключается в том, что при применении одного и того же материала для пластин и одного и того же источника света, форма кривой колебаний при справедливости закона Бэра получается характерной для данного поглощающего вещества. Это позволяет производить [2] определение концентрации в неизвестном растворе, при чем границы ошибок, вследствие ненадежности определения фотографического значения порога, все же достаточно велики.

Принцип серийных съемок по Гартлею-Бэли разработан Генри, [3] Шефером, [4] Лифшицем, [5] Гильгером, [6] Шейбе, [7] Винтером [8] и Вейгертом и Гиманом [9] с целью получения количественных кривых поглощения. Способы эти состоят в сравнении почернений в спектрах поглощения растворов с почернениями в каком-нибудь известном спектре. [10] Генри получал спектры сравнения, помещая перед спектрографом чистый растворитель, но беря меньшее время экспозиции t_0. Такой снимок он отпечатывал между каждыми двумя спектрами поглощения раствора с временем экспозиции *t* (рис. 9, табл. III). Вследствие этого спектры сравне-

[1] Указания относительно этого см. у Reddelien, l. c. и у Henri, Bl. Soc. chim. biol. **6**, 299 (1924); Scheibe, May, Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1335 (1924); Вейгерт, Оптич. методы химии.

[2] См. Hüttig, Z. physikal. Ch. **88**, 172 (1914).

[3] Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges., **46**, 1804 (1913); Physikal. Z., **14**, 576 (1913).

[4] Schäfer, Z. angew. Ch. **33**, 25 (1920).

[5] Lifschitz, Z. wiss. Phot. **16**, 140 (1916).

[6] Печатный проспект фирмы Hilger-Ltd., London; J. chem. Soc. London, **115**, 312 (1919); Scient. Pap. Bur. Stand. **18**, 128 (1921).

[7] Scheibe, May, Fischer, l. c.

[8] Winther, Z. wiss. Phot. **22**, 33, 125 (1923).

[9] Hyman, Diss., Leipzig (1924); Вейгерт, Оптич. методы химии.

[10] См. подробное описание методики также в работе Scheibe, Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmeth. II, ч. 2, 10 (1929), а также у Вейгерта, Оптические методы химии.

ния оказываются на негативе, в общем, менее почерневшими, чем спектры раствора в области его прозрачности, и между этими последними и областью полос можно найти одну или несколько длин волны, которые кажутся одинаково почерневшими как в спектре поглощения раствора, так и в спектре растворителя. К этим длинам волн приложимы, в таком случае, выражения:

$$E = p \log \frac{t_1}{t_0}\,; \quad k = \frac{p}{cd} \log \frac{t}{t_0}$$

потому что, по закону Шварцшильда (стр. 706), почернение для $i \cdot t^p = \text{const.}$, т. е. остается постоянным (указать единицы измерения для c и d!).

При этих, правда несколько сложных, серийных съемках, так же как и при съемках по Гартлею-Бэли, безусловно необходимо предварительно составить точную таблицу.

Точность, с которой может быть определена экстинкция, а следовательно и постоянная поглощения, зависит от точности фотометрирования, с которой может быть определена длина волны, соответствующая одинаковому почернению в обоих сравниваемых спектрах. Она тем больше, чем теснее оба спектра примыкают друг к другу на спектрограмме (правильная установка длины щелей и надлежащее перемещение кассеты), [1] чем больше поля сравнения (исследование при помощи лупы или слабо увеличивающего микроскопа), чем проще структура сравниваемых мест (применение источника света, дающего непрерывный фон и сравнение почернений при узкой щелевой диафрагме), [2] чем точнее ведется наблюдение за тем, чтобы измеряемые места находились в «прямолинейной части кривой почернения», и чем мельче детали яркости, различимые в этой области (применение контрастно работающих пластинок и продолжительное проявление). Точность установки, вообще говоря, не при всех длинах волн одинакова вследствие различной степени почернения пластинок в спектрах сравнения, что следует принимать во внимание при оценке полученных результатов; при этом таблица, приведенная на стр. 722, может дать некоторую ориентировку. Ошибками, проистекающими от неточного знания постоянной Шварцшильда p, которую можно считать постоянной для всего спектра, и попадающими в окончательный результат, можно пренебречь по сравнению с прочими неточностями, так как p вызывает только постоянное смещение логарифмической кривой поглощения на величину $\log p$. Относительно этого последнего и относительно общей воспроизводимости измерений ср. Лей и Фольберт; [3] Мекке и Лей. [4]

---

[1] Непосредственное соприкосновение сравниваемых спектров друг с другом можно достичь при помощи приспособления, подобного описанному на стр. 710 для спектрального анализа в ультрафиолетовых лучах. Если применять, например, щелевую диафрагму с тремя отверстиями, то кассету спектрографа передвигают лишь после каждого третьего снимка на тройную ширину спектра. Выгодно при этом работать с двумя одинаковыми трубками Бэли и делать съемку при отверстии 2— с растворителем, а при отверстиях 1 и 3 — со слоями раствора двух различных толщин, между которыми находится толщина слоя растворителя при съемке 2 [см. также Rössler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2611 (1926)].

[2] Ср. Howe, Physic. Rev. (2) **8**, 680 (1916).

[3] Ley и Volbert, Z. wiss. Phot. **23**, 41 (1924).

[4] Mecke и Ley, Z. physikal. Ch. **111**, 397 (1924).

При других, упомянутых выше количественных методах фотографической фотометрии, основанных на тех же принципах сравнительных измерений, у Шефера и Гильгера получается особенно близкое и точное соприкосновение обоих сравниваемых спектров посредством кварцевой двойной призмы перед щелью (ср. также Шаум [1]). Гильгер и Шайбе уменьшают время экспозиции для спектров растворителя посредством вращающегося сектора с меньшим углом отверстия сектора, чем у спектров раствора (рис. 8, табл. II). Способ вычисления—тот же, что и у Генри, но при этом устраняются ошибки, вызываемые непостоянством во времени источника света, так как оба сравниваемые спектра фотографируются одновременно при помощи одного и того же источника света. Закон Шварцшильда элиминируется у Шефера уменьшением интенсивности света, вызываемым увеличением расстояния от источника света; Винтер элиминирует его, помещая частую проволочную сетку на конденсор. Продолжительность экспозиции одинакова для обоих сравниваемых спектров. Если известно логарифмическое отношение ослабления света E_0, то для длины волны, соответствующей одинаковому почернению, мы имеем: $E = E_0$ и $k = \frac{E_0}{cd}$. По методу Лифшица пластинка и источник света выверяются съемкой спектра поглощения нормального раствора. По методу Вейгерта-Гимана две нормальные серии спектров Гартлей-Бэли снимают на одну пластинку; одна из этих серий снимается с вставленной нейтрально-серой проволочной сеткой. Фотографируют, следовательно, с клиновой кюветой и с постоянным добавочным поглощением через сетку N; постоянная поглощения вычисляется из значений порогов произведения cd в обеих сериях спектров, для каждой длины волны отдельно, [2] по формуле:

$$\left[\log \frac{I_0}{I}\right]_{\text{порог.}} = kc_1d_1 = kc_2d_2 + N; \qquad k = \frac{N}{c_1d_1 - c_2d_2}.$$

Существу принципа спектров сравнения присуще то обстоятельство, что длина волны, соответствующая равным почернениям, на круто спадающих краях полос поглощения (где почернение в спектре раствора на очень коротком участке спектра падает от больших значений к малым) может быть указана очень точно. Но эта точность только кажущаяся, так как даже малое смещение кривых в горизонтальном направлении создает очень большие изменения в постоянных поглощения. На это следует обратить внимание при обсуждении вопроса о применимости закона Бэра.

Другой, довольно кропотливый метод количественной фотографической спектрофотометрии основан на полном промере почернения в спектре посредством микрофотометра [3] (стр. 717).

Фотографическая спектрофотометрия, при правильном учете всех возможных ошибок, дает возможность решать много оптических проблем.

---

[1] Schaum, Z. wiss. Phot. **19**, 56 (1919).

[2] Здесь, следовательно, не отыскивается, как при других методах, длина волны, соответствующая заданному поглощению, а наоборот, — поглощение может быть вычислено для каждой спектральной линии отдельно.

[3] Eckert и Pummerer, Z. physikal. Ch. **87**, 599 (1914); Henri, J. Physique Rad. (6) **3**, 184 (1922). Измерение поглощения в крайнем ультрафиолете: Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355 (1929).

Внося некоторые целесообразные изменения в методы, основанные на применении клина, ее можно использовать для определения относительного распределения интенсивности в спектре испускания; при абсолютной градуировке пластинок — с помощью источника света с известным распределением энергии — этот же метод можно использовать также для измерения распределения энергии в неизвестном источнике света. [1] Фотографическая спектрофотометрия дает также возможность установить спектральное распределение чувствительности самих фотографических материалов.

Термоэлектрическая и фотоэлектрическая спектрофотометрия. Применение объективных термоэлектрических и фотоэлектрических методов основывается на принципах, о которых уже говорилось на стр. 716. Термоэлектрические методы неизбежны [2] при исследовании инфракрасной области спектра; они осуществляются посредством зеркальных спектральных приборов, не содержащих поглощающих стеклянных частей. Измерения должны производиться отдельно для каждой области спектра, выделяемой при помощи монохроматора, смотря по требуемой точности, с большей или меньшей степенью чистоты. Определения, производимые таким способом, требуют всегда гораздо больше времени и труда, чем описанные на стр. 724—728 простые фотографические методы, с помощью которых измерения почти всегда можно выполнить в течение двух часов и которые позволяют в один прием ознакомиться со свойствами исследуемого вещества на всем протяжении его видимого и ультрафиолетового спектра. Без трудных объективных измерений в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, [3] однако, обойтись нельзя — например, в тех случаях, где требуется достоверно обнаружить даже малые отклонения от закона Бэра, которые могут повести к дальнейшим теоретическим выводам. При таких точных спектрофотометрических определениях наблюдаются также отклонения и от закона Ламберта (зависимость поглощения от толщины слоя), если исследуемая область спектра взята слишком широкой в круто спадающей полосе поглощения. [4] Эти отклонения можно уменьшить, суживая щель монохроматора, однако только до известного предела, который устанавливается здесь интенсивностью исходящего света.

Измерения в отраженном свете. При спектрофотометрическом исследовании равномерно - или диффузно-отраженного света правильное подведение отраженного света к фотометру имеет большое значение. Вообще спектральные различия в кривых интенсивности при поверхностных окрасках меньше, чем в тех случаях, когда свет проходит на-

---

[1] Ср. Dorgelo, Z. Physik **13**, 206 (1923); **31**, 827 (1925).

[2] Henri, Études de Photochimie, Paris, стр. 34 (1919); Gibson с сотрудниками, Scient. Pap. Bur. of Stand. **18**, 138 (1921); Mecke и Ley, Z. physikal. Ch. **111**, 390 (1924). Обзор у Laski, Erg. d. exakt. Naturw. **3**, 86 (1924); Lecomte, Le spectre infrarouge, Paris (1928); Rawlins и Taylor, The Infrared analysis of molecular Structure, Cambridge (1929; Schaefer, Das infrarote Spektrum, Berlin (1930).

[3] Ср. стр. 716 до 718 и приведенную там литературу, касающуюся фотоэлектрической фотометрии. Особенно подробно обсуждены условия фотометрической спектрофотометрии в работах фон Гальбана и его сотрудников. Ср. Pohl, Naturw. **15**, 433 (1927); Вейгерт, l. c.

[4] Нарушения закона Ламберта всегда с несомненностью указывают на ошибки в применяемой методике.

сквозь через абсорбирующее вещество. Здесь большею частью определяется доля падающего света, отброшенная от отражающей поверхности; дело в том, что толщина слоя и концентрация окрашивающего вещества не связаны, в большинстве случаев, простой закономерностью с ослаблением света вследствие неупорядоченного движения света в пределах поверхностного слоя. Неокрашенный свет, отраженный непосредственно от поверхности — так называемое «альбедо» — нивеллирует различия интенсивностей в максимумах и минимумах отражения. [1]

Колориметрия. [2] Если закон абсорбции Ламберта-Бэра сохраняет силу в видимой части спектра, то часто можно заменять упомянутые на стр. 719 спектрофотометрические аналитические определения простыми колориметрическими. Если условие $c.d = \text{const}$. выполняется для двух растворов, то оба кажутся в белом проходящем свете одинаково окрашенными.

Если c_0 и c суть известная и неизвестная концентрации окрашивающего вещества, то

$$c_0 d_0 = cd \quad \text{и} \quad c = c_0 \frac{d_0}{d}$$

Отсюда можно путем экспериментального определения отношения толщины слоев $\frac{d_0}{d}$ неизвестного и известного растворов оптически определить неизвестную концентрацию. В простейших приборах можно изменять толщину слоев, выпуская или впуская раствор в обоих цилиндрах, в которых они подвергаются освещению. Однако, подобные приборы употребляются теперь уже сравнительно редко. Точность установки цвета повышается при хорошем оптическом соприкосновении сравниваемых окрашенных полей.

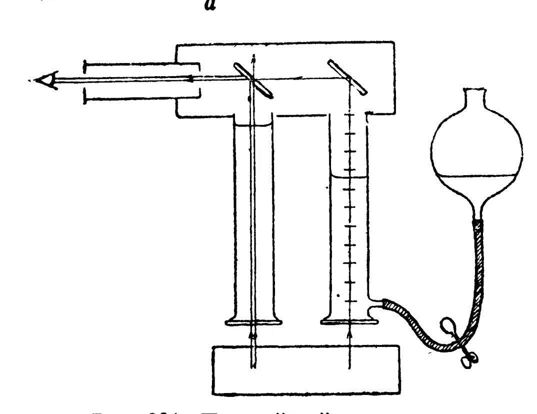


Рис. 601. Простейший колориметр.

На рис. 601 это достигается соскабливанием слоя на соответствующем участке первого зеркала, так что через получившиеся прозрачные участки можно наблюдать свет, исходящий от второго зеркала из второй трубки. Затем толщину слоев раствора, через который проходит свет, меняют до тех пор, пока, при равной окраске, не исчезнет линия раздела обоих наблюдаемых в зеркалах полей. В случае надобности линию раздела рассматривают в лупу. Нижние запирающие плоские пластинки приклеивают. Чтобы в колориметрах еще

[1] Ср. Goldberg, Der Aufbau d. photogr. Bildes, стр. 10; Hennig и Heuse, Z. Physik **10**, 111 (1922; Schaum, Z. wiss Phot. **26**, 97, (1928); Вейгерт, Оптические методы химии.

[2] См. сводки у Krüss, Kolorimetrie; Löwe, «Kolorimetrie» в Stähler, Handb. d. anorg. Arbeitsmethoden; Kessler в Abderhalden, Handb. d. biol Arbeitsmethoden II, 161; Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie; Вейгерт, Оптические методы химии.

лучше оптически сблизить друг с другом оба сравниваемых поля, применяются обычно показанные на рис. 602 и 603 комбинации из двух призм или из двух толстых стеклянных пластинок (ср. также стр. 713).

Значительно легче производить наблюдения при помощи погруженного колориметра. Рис. 604 изображает схему устройства прибора Дюбоска, в котором свет, исходящий от белой диффузно-отражающей пластинки, двумя путями проходит в сосуде Люммер-Бродхуна и затем попадает в глаз через окуляр, точно установленный на линию раздела в кубике. В маленьком стеклянном сосудике находится раствор для сравнения известных концентраций и толщины слоя, в то время как толщину слоя неизвестного раствора, при помощи погруженного в него цилиндра с плоской замыкающей пластинкой снизу, можно менять; перемещение цилиндра осуществляется с помощью кремальеры и отсчитывается по шкале с нониусом. В колориметре Штаммера погружаемый цилиндр соединен при помощи перекинутого через ролик шнура с противовесом

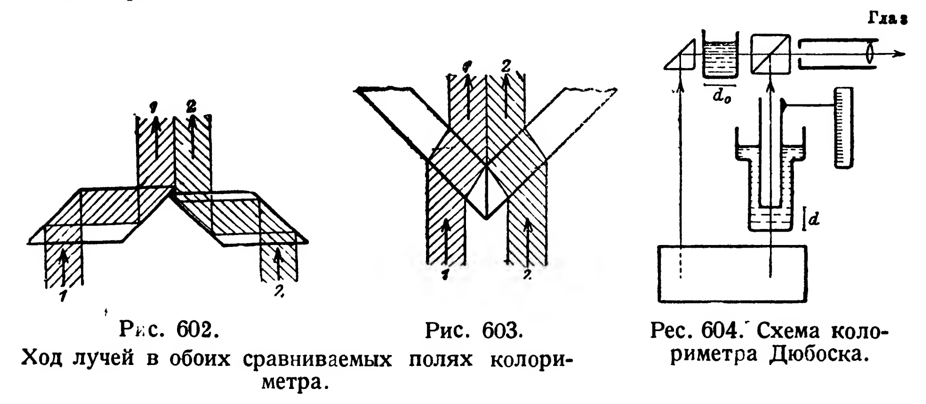


Рис. 602. Рис. 603.
Ход лучей в обоих сравниваемых полях колориметра.

Рис. 604. Схема колориметра Дюбоска.

и может быть легко установлен на надлежащей высоте. Вместо нормального раствора, находящегося в кубике прибора Дюбоска, можно применять также твердый цветной светофильтр той же окраски, что и у жидкости, часто подвергающейся исследованию. К колориметру Штаммера, который употребляется специально для исследования желто-коричневых сахарных соков, прилагают специальные стандартные стеклянные пластинки.

Для производства быстрых технических колориметрических определений, при которых исследуется всегда одна и та же окраска, рекомендуется окрасить постоянный раствор прочным красителем и пользоваться им в закрытой клиновой кюветке, которую можно точно передвигать на очень малые расстояния в вертикальном направлении. Толщину слоя жидкости неизвестного раствора не меняют, а меняют только положение клиновой кюветы до достижения того же оттенка окраски. При этом устраняется необходимость пользоваться погружаемой трубкой, очистка которой сопряжена с некоторыми трудностями. По этому принципу сконструированы колориметры Галленкампа, а также и Аутенрита и Кенигсбергера. К последнему прибору прилагалагаются еще несколько клиновых кюветок для часто исследуемых окрасок ($KMnO_4$; титановая кислота - H_2O_2 и пр.) и таблицы, по

которым из установки кюветты можно непосредственно вычислять концентрацию неизвестного раствора.

Для точных измерений безусловно необходимо, наряду с возможно более близким соприкосновением обоих окрашенных полей сравнения, и их равномерное освещение. Отражающие белые поверхности делаются поэтому из матового молочного стекла, которое должно быть освещаемо дневным или искусственным светом так, чтобы поля казались совершенно однородными, если сосуды для сравнения наполнены водой. Это легко достигается надлежащей установкой прибора и источника света. Такая установка должна оставаться затем неизменной, чего можно достигнуть, установив колориметр и лампу в простом приспособлении, предохраняющем в то же время глаз от прямого действия света лампы (рис. 605).

Предел физиологической точности установки (стр. 713) примерно до 1% яркости полей сравнения при измерениях колориметром обычно достигается легче, нежели при фотометрических измерениях, потому что кроме различий в яркости в момент окончательной установки здесь имеют место еще и заметные различия в окраске. Согласно Доннану последнее можно еще усилить помещением цветных фильтров у трубки окуляра. Если, например, требуется сравнить две синие жидкости, то вставляется желтый фильтр такого цвета, чтобы получилась возможно более нейтральная зеленая окраска. Если на изменяющейся стороне слой слишком тонок, то окраска соответствующего поля получается не только более светлой, но и несколько желто-зеленой. Если же он слишком толст, то окраска становится темнее и более сине-зеленой. Того же можно достичь с помощью красного фильтра, дающего нейтральный фиолетовый цвет. Для каждого исследуемого окрашенного раствора можно подобрать один или несколько подходящих фильтров. Так как в большинстве случаев приходится исследовать целые серии растворов одинаковой окраски, то тщательность подбора светофильтра окупается облегчением при измерениях. Цветные фильтры изготовляются из окрашенных желатиновых пластинок (см. стр. 700), помещаемых в окуляре по возможности на месте выходного зрачка. При помощи окрашенных клиньев можно легко подобрать надлежащую окраску.

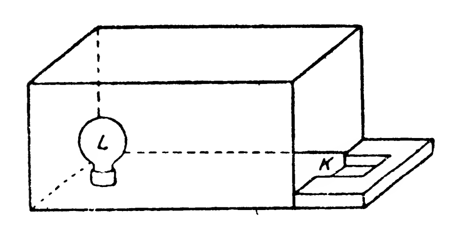


Рис. 605. Схема расположения источника света (L) и колориметра (K).

Из таблицы, помещенной на стр. 722, видно, что чувствительность колориметрических определений концентрации различна, в зависимости от поглощения в сильно поглощающей части спектра, т. е. в зависимости от чистоты окраски. Она может достигать точности приблизительно до 0,5%. Поглощение не должно быть слишком большим, потому что в таком случае малые изменения лишь незначительно влияют на оттенок окраски проходящего света, как раз и подлежащий измерению.

При сильно абсорбирующих жидкостях лучше всего окрасить цветной светофильтр окуляра в настолько чистые тона, чтобы практически пропускалась только часть спектра, соответствующая максимальному

поглощению. Тогда колориметрические наблюдения переходят в нормальные фотометрические, при которых изменение интенсивности света сравниваемых полей вызывается, как в клиновых фотометрах, изменениями толщины слоев жидкости, подвергаемой освещению. Благодаря этому точность измерений часто может быть повышена. Комбинируя спектроскоп или монохроматор с колориметром, [1] можно получить спектроколориметры, при помощи которых легко удается отыскать оптимальную часть спектра, хотя собственно «колориметрического» измерения при этом не происходит. Однако можно вообще говорить о «колориметрии» в тех случаях, где при фотометрическом измерении мы имеем не определение постоянной поглощения, а только прямое сравнение двух, оптически приблизительно одинаковых систем. Так, можно использовать и объективные фотометрические методы «колориметрически», благодаря чему значительно повышается точность субъективных методов измерения. Г. ф. Гальбан и Эберт [2] предложили фотоэлектрический метод «точной колориметрии», при котором малейшие различия в абсорбции двух почти однородных растворов определяются при помощи клина или вращающегося сектора с точностью примерно до 0,2%. При этом необходимо применение монохроматора; однако подлежащие измерению части спектра могут быть шире, чем при фотоэлектрической спектрофотометрии, благодаря чему получается значительный выигрыш в яркости и точности. [3] Относительно применения колориметрии при определении концентрации водородных ионов см. специальные работы. [4]

Как особый род колориметрии надо рассматривать **нефелометрию**, которая основана на количественном определении появляющегося при реакции помутнения. [5] Наблюдение ведется сверху над мутными растворами, подлежащими сравнению, находящимися в двух пробирках; их освещают сбоку, тщательно предохраняя глаз от попадания света с других сторон, и при том на различной высоте слоя. Помутнение кажется тем светлее, чем больше высота h освещаемого сбоку слоя; ее устанавливают таким образом, чтобы обе жидкости казались вследствие помутнения одинаково светлыми. Концентрация неизвестного раствора выводится в таком случае из концентрации c_0 известного раствора и отношения высоты освещенных слоев h_0/h. Для более точного сравнения оба сравниваемых поля обычным способом помещаются рядом друг с другом.

Очень точные нефелометрические определения можно делать помощью ступенчатого фотометра Цейсса (стр. 715). Нормальное мутное стекло

---

[1] Martens, Physikal. Z. I, 182 (1900).

[2] v. Halban и Ebert, Z. physikal. Ch. **112**, 359, 367 (1924).

[3] Об одном простом колориметрическом методе см. у Michaelis и Gyemant, Bioch. Z. **109**, 208 (1920).

[4] Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration, Berlin (1922); И. М. Кольтгоф, Применение цветных индикаторов [русск. перев. НХТИ (1929)]. Кроме того: Sörensen, Bioch. Z, **21**, 131 (1900); **22**, 352 (1909); Erg. d. Physiol. **12**, 393 (1912); Friedenthal-Salm, Z. Elektrochem, **10**, 113 (1904); **13**, 124 (1907); Tödt, Z. angew. Ch. **37**, 22 (1927); Kohler, Die Chem. Fabrik, **1928**, стр. 103.

[5] Richards, Z. anorg. Ch. **8**, 268 (1895); Am. Chem. J. **31**, 235 (1904); Richards Stähler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3621 (1906); Ch. Ztg. **31**, 901 (1907); Schoeller, Diss., Leipzig (1921); Kleinmann, Bioch. Z. **99**, 4, 5, 6; Feigl, Bioch. Z. **102**; Schirmann в Abderhalden's, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, II, стр. 205; Вейгерт, Оптические методы химии; Kleinmann, Die chem. Fabrik **1928**, 287; Sheppard и Ballard, J. Franklin Inst. **206**, 665 (1928).

в качестве стандартного вещества дает возможность сравнивать между собою различные помутнения.

Измерения цветов. [1] Окраска, которую принимает предмет в проходящем или отраженном (рассеянном) белом свете, хотя и стоит в связи с его избирательными абсорбирующими свойствами, однако ощущение цвета так тесно связано с большей или меньшей степенью несовершенства нашего глаза в смысле восприятия окраски, что более или менее однозначная (определенная) характеристика химической системы по ее окраске — совершенно невозможна.

К измерению окраски большею частью подходят с трех точек зрения. Первая — физиологическая—имеет целью исследовать способность глаза к различению цветов. [2] Вторая — преимущественно техническая — цель измерений цвета состоит в исследовании красящего действия технических красящих веществ. Для этого исследуемые окраски сравниваются с нормальными. Однако при этом следует обращать внимание на то, чтобы сравнивание производилось по возможности при тех условиях, на которые рассчитано цветовое действие. Наблюдения, например, при помощи фотометров, при которых наблюдается малое поле зрения в затемненном пространстве, при чем наблюдение производится глазом, адаптированным на темноту, приводят в большинстве случаев к совершенно непригодным результатам.

Система измерения цвета Вильгельма Оствальда в широких пределах удовлетворяет практическим потребностям. Она основана на определении оттенка цвета по положению его (00—99) в разделенном на сто частей круге цветов, ведущем от желтого через красный, пурпуровый, синий, зеленый обратно к желтому, и на последующем численном определении относительного количества основного цвета *o*, белого *w* и черного *s* в нечистом цвете, так что отсюда можно определять затем любой данный оттенок при помощи трех чисел ($v+w+s=1$), если сравниваемые цвета нанесены на один и тот же материал (на бумагу, фарфор, сукно и т. д.). Сто цветов цветового круга, с различным содержанием в них белого и черного цвета, исчерпывают собой практически почти все существующие оттенки. Они наглядно показаны в атласе цветов, составленном по системе Оствальда. [3] В нем приведено лишь 24 различных тона, которые распределены по треугольникам с переходами каждого тона от белого к черному; только десять из этих ступеней имеют практическое значение. Фактическое измерение тоже производится, проще всего, при помощи «цветовой шкалы», похожей на лестницу бумажной полосы, на отдельных полях которой нанесено 680 избранных красок, с их порядковым обозначением по Оствальду. Такую шкалу укладывают на определяемый тон таким образом, чтобы он пришелся между отдельными ступенями

---

[1] См. подробную сводку у Hübl, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., т. III, стр. 1—87; Вейгерт, Оптические методы химии.

[2] Подробности в учебниках оптики и, между прочим, у Helmholtz, Physiolog. Optik; König, Gesammelte Abhandlungen, Leipzig (1903); v. Krais, Abhandl. zur Physiologie d. Gesichtsempfindungen aus dem Physiolog. Institut zu Freiburg i. Br., Hamburg-Leipzig, 1897—1918; Parsons, Colour Vision, Cambridge (1924).

[3] Ср. обзоры Wilhelm Ostwald, Physikal. Z., **1916**, 388; Z. physikal. Ch. **91**, 129 (1916); **92**, 222 (1918); Z. Elektrochem. **28**, 398 (1922) и «Farbenlehre», Bd. I—IV, так же, как и атласы цвета и измерительные инструменты, появившиеся в издании Unesma, Лейпциг.

и подбирают, передвигая шкалу, наиболее подходящий тон. К ступенчатому фотометру Цейсса существуют специальные дополнительные приспособления для измерения цветов по Оствальду. [1]

Для научных целей сравнительные измерения цвета применяются главным образом для удобного описания цвета коллоидных систем. Так как в этих случаях закон Бэра в большинстве случаев неприменим, то нахождение спектра поглощения не дало бы однозначной характеристики соответствующей системы. Измерения цвета, осуществляемые легче и быстрее, являются в таких случаях вполне удовлетворительным средством для описаний.

При оценке светофильтров часто приходится определять «оптический центр тяжести» по спектральным участкам. При этом нужно учитывать, что цвет, в который окрашивается светофильтр, в значительной степени зависит от природы применяемого источника света. [2]

Различные виды цветов. Третья цель исследований цвета заключается в определении способа, каким осуществляется окрашивание поверхности, так как этим путем можно делать выводы относительно свойств данного вещества. Здесь следует вообще различать: цвета тел, цвета мутных сред и интерференционные цвета. Первые следует относить за счет присутствия избирательно-абсорбирующих или вызывающих диффракцию составных частей на поверхности. Особый род цветов тела известен под видом цветного «металлического отражения» от твердых красящих веществ и очень концентрированных растворов. Интерференционными являются, большею частью, цвета тонких пластинок, при чем само вещество может быть и не окрашенным. Качественно распознать их можно проще всего, приводя окрашенную поверхность в оптический контакт с прозрачной средой с бо́льшим показателем преломления, чем воздух (напр. наблюдения под слоем бензола и т. д.). При этом чистые цвета тела и цвета мутных сред почти не меняются (только альбедо уменьшается), но зато металлически отражающие поверхности совершенно меняют свой оттенок. Интерференционные цвета при этом также меняются незначительно, но их отличие от окраски тела обнаруживается [3] по зависимости поверхностной окраски от направления наблюдения. Относительно применения цветов тонких пластинок для измерения очень малой толщины слоя см. в специальной литературе. [4]

Измерение энергии. Для исследования квантовых отношений при химических и, особенно, фотохимических процессах требуется измере-

---

[1] См. Krais, Z. angew. Ch., **40**, **147** (1927); **41**, **177** (1928); Heilmeyer, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, II, **2**, вып. 9 (1929).

[2] См. Pirani и сотр., Verh. Dtsch. physikal. Ges., **15**, 828 (1913); **17**, 219 (1915); Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges., **49**, 1505 (1916); Eggert, Z. wiss. Phot., **24**, 229 (1926). Об определении «оптического центра тяжести» светофильтров см. стр. 760.

[3] Подробности относительно этого см. у Wiener, Wied. Ann. **55**, 225 (1895); Süffert, Z. Morphologie u. Ökologie der Thiere, **1**, 171 (1924); Schaum, Z. wiss. Phot., **23**, 40 (1924); Walter, статья «Farbe» в Handwörterbuch der Naturwisensch., Bd. III; Вейгерт, Оптические методы химии и т. д.

[4] O. Wiener, Wied. Ann. **31**, 629 (1887); Schell, Lieb. Ann. **35**, **711**, (1911); Born, Verh. Dtsch. physikal. Ges. (3), **2**, 54 (1921); Bielz, Z. Physik **32**, 93 (1925); Fromherz и Menschick, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 399 (1929); Tammann с сотр., Z. anorg. Ch. **123**, 196 (1922); **128**, 180 (1923); **135**, 127 (1924); табл. для AgJ Landolt-Börnstein, III изд. 1905, стр. 610; см. также Вейгерт, Оптические методы химии.

ние поглощенной из излучения энергии. Она равна падающей на реагирующую систему энергии E, помноженной на дробь, выражающую абсорбированную долю, $a = \frac{I_0 - I}{I_0}$; величину a нужно определить фотометрически или спектрофотометрически.

Величину падающей энергии в калориях проще всего измерить термоэлементами, термостолбиками (стр. 716, 729) или болометрами, которые устанавливаются в плоскости воспринимающей поверхности светочувствительной системы и градуируются в значениях энергии при помощи гефнеровской свечи. Свеча Гефнера при градуировке должна быть хорошо защищена от токов воздуха во время горения; между свечей и освещаемым прибором, употребляемым без закрывающей пластины, должно быть вставлено несколько диафрагм, которые допускают в прибор только излучение пламени самой свечи, но не горячих продуктов горения. Свеча Гефнера излучает, по Герлаху,[1] $2{,}25 \cdot 10^{-5}$ кал. в одну секунду или 900 эргов на 1 см^2 освещаемой поверхности, установленной на расстоянии в 1 метр. Относительно необходимых мер предосторожности при градуировке ср. Герлах (l. с.). Если определен отброс гальванометра s_0, вызванный свечей Гефнера на расстоянии в 1 м при освещении зачерненного места спая термостолбика или полосы болометра, то энергия излучения E, падающая на поверхность O см^2 светочувствительной системы в промежуток времени равный t секундам равна

$$E = \frac{Ost}{s_0} \cdot 2{,}25.10^{-5} \text{ кал.}$$

где s есть отброс гальванометра, вызванный термоэлектрическим прибором под влиянием действующих во время опыта лучей. Абсолютная градуировка в химических работах почти никогда не имеет значения. Ее проводят, определяя отклонения при нагревании, обусловленном подведением определенного числа ватт. [2] При этих измерениях освещаемый прибор остается закрытым пластинкой из кварца, каменной соли или стекла для того, чтобы сделать его менее чувствительным по отношению к воздушным течениям. Вследствие этого возникают потери на отражение, вычисляемые по формуле Френеля:

$$R = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2}$$

где n — показатель преломления замыкающей пластины. Обе поверхности стеклянной пластинки, с показателем преломления 1,5, создают потерю на отражение приблизительно в 8%, так что измеренная энергия на 8% меньше фактически приходящейся на пластинку термостолбика или болометра. Эти потери всегда следует иметь в виду при измерениях. [3]

[1] Gerlach, Physikal. Z. **14**, 577 (1913); **21**, 299 (1920).

[2] Относительно термостолбиков см. Gerlach, l. c.; Kornfeld, Z. wiss. Phot. **21**, 78 (1921). Относительно болометров; Leimbach, Ann. Physik **33**, 307 (1910); Paschen, там же **38**, 30 (1912); Kurlbaum, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **1912**, 576, 792; см. также более простой метод van Dyck, Z. physikal. Chem. **127**, 297 (1927).

[3] Ср. О Warburg и Negelein, Z. physikal. Ch. **102**, 255 (192?); относительно термостолбиков см. Вейгерт, Оптические методы химии; изготовление их: Paschen, Ann. Physik **33**, 736 (1910); Gerlach, там же **38**, 1 (1912); Kornfeld, Z. wiss. Phot. **21**, 78 (1921); Moll, Phys. Ber. **5**, 1084 (1924); Eggert и Noddack, Z. **20**, 302 (1924).

Плоскостные болометры чувствительнее нежели термостолбики, но в употреблении они не так удобны, как последние, у которых все измерительные приспособления состоят только из освещаемого прибора (приемника) и гальванометра, тогда как точные измерения посредством болометра требуют более сложной компенсационной схемы соединения. Они, однако, предпочтительнее термостолбиков [1] в области коротких волн благодаря большей поверхности, подвергаемой освещению.

Косвенные (непрямые) определения энергии. Наряду с этими прямыми методами измерения энергии излучения можно пользоваться также и фотометрическими непрямыми методами, если предварительно произвести градуировку спектрофотометра в значениях энергии. Однако, эти методы сопряжены с большими ошибками и могут быть рекомендованы только в тех случаях, когда не имеется в распоряжении термостолбика или болометра. Особенно пригодным является спектрофотометр Ваннера (стр. 719), содержащий лампочку накаливания, питаемую током постоянной силы, которая должна быть энергетически проградуирована в различных частях спектра по свече Гефнера. По измеренному при помощи фотометра отношению интенсивностей неизвестного светового потока к свету нормальной лампочки можно вычислить неизвестную энергию. Для измерений в ультрафиолетовой части годится флуорометр Винтера. [2] Как раз именно в области коротких волн, волн, где в большинстве случаев мы имеем дело с очень малыми величинами энергии, для измерений которых термоэлектрическим путем нормальные гальванометры недостаточны, нельзя в некоторых случаях избежать измерений непрямым способом при помощи фотографических, [3] флуорометрических или фотоэлектрических фотометров, связанных с термостолбиком на протяжении исследуемой области спектра.

Оценка точности термоэлектрических и болометрических методов измерения не всегда возможна. При хорошей защите прибора от мешающих влияний точность легко можно повысить до пределов, превышающих воспроизводимость самих потоков энергии. Так, во все измерения, основанные на градуировке при помощи свечи Гефнера, вкрадываются ошибки от самой градуировки: в обыкновенных лабораторных опытах их надо оценить примерно в 5%. В этих пределах ошибки, при условии производства многократных измерений, возможно работать даже при относительно простых электрических установках. Сильные источники света, влияние которых на абсорбирующие системы подлежит исследованию, обнаруживают в большинстве случаев гораздо бóльшие колебания интенсивности.

Оценка энергии. Для ориентировочной проверки закона Эйнштейна даже приближенная оценка энергии часто является очень ценной При пользовании источниками света, приближающимися к черным телам

---

[1] Ср. E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1911**, 746; **1914**, 872; O. Warburg и Negelein, l. c.; Valentiner, Ann. Physik **31**, 275 (1910; Leimbach l. c.; Paschen, **33**, 307 (1910); Kurlbaum, l. c. «Радиомикрометр»; ср. Taylor и Lewis, J. Am. chem. Soc. **46**, 1606 (1924) воспроизводимость — до 0,3%). Относительно применения радиометров в качестве простых приборов при измерениях энергии ср. Westphal, Z. Physik **1**, 92, 431 (1920); **4**, 221 (1921).

[2] Winther, Z. Elektrochem, **19**, 389 (1913); Z. wiss. Phot. **22**, 33 (1922).

[3] Dorgelo, Physikal. Z. **26**, 756 (1925).

(солнце, угольная дуга и пр.), эту оценку следует производить [1] для данной области спектра путем графического измерения изотерм, вычисляемых по формуле излучения Вина. Чтобы по полученным данным можно было рассчитать вступающие в абсорбирующую систему количества энергии, должны быть известны при источниках искусственного света: потребление энергии, расстояние и величина поглощающей поверхности; при опубликовании соответствующих исследований всегда следует указывать эти величины. О распределении энергии в ртутной лампе см. у Ладенбурга и Винтера. [2] При собирании лучей линзами, вогнутыми зеркалами и пр. должны быть точно известны: величина и положение входного отверстия (входной щели и пр.), отчетливо отображаемого в светочувствительной системе, и входного зрачка и их расстояния от источника света. Кроме того должны быть принимаемы во внимание потери на отражение на поверхностях линз и призм. При осторожной оценке порядок величины химически используемой энергии получается большею частью правильным, что во многих случаях достаточно и дает полную возможность последующей проверки.

Осторожная оценка иногда имеет бóльшее значение, чем несовершенное измерение энергии; при измерениях лучи большой длины волны, хотя и действующие термически очень сильно, но зато химически очень слабо, должны быть исключены совершенно, чего не всегда легко достигнуть, пользуясь светофильтрами. В то же время единственно верный способ применения монохроматоров влечет за собою почти всегда очень значительную потерю энергии. Чтобы можно было производить хоть сколь-нибудь точные [3] измерения с спектрально-разложенным светом в очень важной ультрафиолетовой части, требуются необычайно сильные источники излучения.

Если из энергетического измерения спектрального распределения энергии какого-нибудь источника непрерывного спектра должны быть сделаны выводы относительно содержания энергии в определенной области спектра, то следует всегда делать пересчет с призматического спектра на нормальный, пользуясь для этой цели кривой дисперсии (стр. 708).

Фотохимические измерения. [4] Проблемы фотохимии должны быть по необходимости изучаемы так, чтобы излучение могло попадать

[1] Пересчет для дневного света сделан Winther, Z. wiss. Phot. **11**, 94 (1912); Bodenstein, Z. physikal. Ch. 85, 338 (1913); Hertzsprung, Z. wiss. Phot. **4**, 46 (1906). Для вольфрамовой точечной лампы см. Вавилов, Z. Physik **31**, 753 (1925). Гефнеровская свеча: Ångström, Physikal. Z. **5**, 456 (1904).

[2] E Ladenburg, Physikal. Z. **5**, 525 (1904); Winther, Z. Elektrochem., **70**, 109 (1914); ср. также Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Leipzig, 1928; Ridyard, J. physical Chem. **32**, 1342 (1928); Proc. VII. Internat. Congress of Photogr., Cambridge, стр. 110 (1929).

[3] E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1911**, 746; **1912**, 216; **1913**, 644; **1914**, 872; **1915**, 230; **1916**, 314; **1918**, 300, 1228; **1919**, 960; Le Blanc und Andrich, Z. Elektrochem. **20**, 543 (1914); Z. wiss. Phot. **15**, 148 (1915). Дальнейшее относительно термических измерений: O. Warburg и Negelein, l. c.; Winther, Z. physikal. Ch. **108**, 248 (1924); Weigert и Schoeller, Ber. Berl. Akad. **1921**, 646; Eggert и Noddack, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; Z. Physik **20**, 299 (1923); **31**, 922 (1925).

[4] Многочисленные технические указания относительно выполнения фотохимических измерений см. в больших руководствах по фотохимии. См. также Coehn и Jung, Handb. d wiss. u. ang. Photogr. т. III (1929); Плотников, Photo-

в абсорбирующую систему. Этим требованием определяется материал и форма сосудов для опытов, все приспособления для соблюдения постоянной температуры и для перемешивания, аналитические методы и пр. Конечная цель исследования есть изучение химического превращения излучения. Максимальное количество излучения, имеющееся вообще в распоряжении для пребразования излучения, т. е. общее абсорбированное количество света, $L_{общ.}$, определяют, согласно сказанному на стр. 720, из фотометрических измерений. Но эта энергия в большинстве случаев не вся используется фотохимически, если система, кроме собственно светочувствительной составной части, содержит еще и другие, несветочувствительные, абсорбирующие части, которые либо присутствуют с самого начала, либо образуются под влиянием самой фотохимической реакции. При теоретическом обсуждении фотохимических измерений в расчет принимается только первое количество, вычисляемое из общего поглощенного количества света $L_{общ.}$, если известны экстинкции всех составных частей. Если они по фотометрическим измерениям равны E_1, E_2, $E_3 \ldots$, то, например, количество света L_1, поглощенное светочувствительной составной частью 1 системы, равно

$$L_1 = L_{общ.} \cdot \frac{E_1}{E_1 + E_2 + E_3 + \ldots}$$ [1]

Так как при фотохимических процессах, имеющих место в не сильно разреженных газах, закон Бэра для отдельных составных частей большею частью не приложим, то очень важно создать в исследовании такие экспериментальные условия, при которых практически весь свет приходился бы на долю собственно светочувствительного вещества, с тем, чтобы не усложнять ненужным образом и так обычно очень сложных отношений. Для этого часто требуются теоретические предпосылки или предварительные фотохимические опыты, дающие указания на собственно первичный фотохимический процесс. Только для него оправдывается фотохимический закон эквивалентности Эйнштейна, проверка которого представляет собой очень важную цель современных фотохимических опытов.

Так как самый первичный процесс почти никогда нельзя уловить непосредственно, то условия опыта следует выбирать так, чтобы аналитически установленные окончательные продукты общего процесса, образующиеся лишь в результате многих промежуточных и вызванных первичным процессом реакций, были бы связаны с ним стехиометрически. Самый верный путь к этому состоит в том, чтобы процесс этот протекал медленнее, чем все вызванные им реакции. Но это часто невыполнимо, потому что тогда и самый химический обмен очень незначителен. Вследствие разнообразия промежуточных процессов, к тому же большею частью совершенно неизученных, указать здесь какие-либо общие правила — невозможно.

Закон Эйнштейна. Проверка закона Эйнштейна производится обыкновенно путем сравнения «фотохимического выхода» или «эффективного

---

chem. Versuchstechn., 2 изд., 1928; Вейгерт, Оптические методы химии, XI глава. Специальные установки см. также в специальной журнальной литературе по фотохимии, так как по существу всякое количественное исследование по фотохимии требует особой методики.

[1] См. Вейгерт, Оптические методы химии.

фотохимического эквивалента» φ, указывающего количество превращенного вещества (в грамм-молях) на 1 калорию абсорбированной энергии, с вычисляемым, на основании закона Эйнштейна, «индицированным фотохимическим эквивалентом» p:

$$p = \frac{\lambda \text{ мол.}}{28450 \text{ кал.}} \ (\lambda \text{ в } \mu)$$

$\frac{\varphi}{p}$ есть «выход», который при применимости закона равен n, или соотв. $^1/n$, где n — малое целое число или 1.[1] Относительно теоретических следствий, вытекающих из проверки закона эквивалентов, можно указать здесь на обширную литературу по фотохимии.[2]

В качестве **сосудов**, в которых вещество подвергается освещению, целесообразно пользоваться сосудами соответствующей формы, либо плоскими кюветами, какие были описаны в отделе о фильтрах. «Плоскопараллельности» в этих сосудах почти никогда не требуется, только входная поверхность их должна быть прозрачной — особенно при работе с сильно поглощающими системами. В этих случаях можно также применять шаровидные или цилиндрические сосуды. Поперечное сечение входящего в сосуд пучка лучей, — а не истинная поверхность сосуда, — принимается тогда за освещенную поверхность. При очень слабо поглощающих системах абсорбированная доля α падающей энергии E очень приближенно равна:

$$\alpha E = \alpha' \cdot v$$

где α' означает часть, поглощенную в 1 см толщины слоя, а v — весь объем, через который прошли лучи (в $см^3$). При поглощении средней величины целесообразно пользоваться сосудами с плоскими поверхностями для входа и выхода излучений; абсорбированную в системе энергию вычисляют путем интегрирования кривой абсорбции [3] по толщине слоя d или же определяют эту величину непосредственно путем фотометрических или энергетических измерений в сосуде, в котором вещество подвергается освещению. Материал, из которого сделан сосуд, должен быть прозрачным для действующих лучей. Для реакций в ультрафиолетовой части спектра требуется поэтому кварц или увиолевое стекло (стр. 701).[4] Для соединения кварцевых и стеклянных частей применяются шлифы или «кварцево-стеклянные соединения» (Quarz-Glas-Joints). Особые сосуды для опытов по исследованию газовых реакций под большими давлениями описаны у Варбурга.[5]

---

[1] E. Warburg, Z. Elektrochem. **26**, 54 (1920).

[2] Например, E. Warburg, l c.; Winther, Z. wiss. Phot. **11**, 92 (1920); Bodenstein, Z. physikal. Ch. **85**, 329 (1913); Nernst, Z. Elektrochem. **24**, 335 (1918); Eggert и Noddack, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; **1923**, 116; Weigert, Physikal. Z. **22**, 674 (1924); Noddack, Z. Elektrochem. **27**, 359 (1921); Bonhöffer, Z. Physik **13**, 94 (1925); Büchi, Z. physikal. Ch. **111**, 305 (1925). Дискуссию о законе Эйнштейна в Оксфорде см. Z. physikal. Ch. **120**, 1 и сл. (1926); Coehn-Jung, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr. Bd. III; Berthoud, Photochimie, Paris (1928).

[3] O. Gross, Z. physikal. Ch. **37**, 157 (1901); J. Plotnikow, Allg. Photochemie, стр. 133 и сл., Berlin (1920).

[4] Katz, Quarzglas und Quarzgut, Sammlung Vieweg Nr. 46, Braunschweig; Ellis и Wells, The chemical actions of ultraviolett rays, New-York (1925); v. Angerer, Handb. d. Exp.-Physik, I, стр. 346.

[5] E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1912**, 216 **1914**, 872.

Экспозиция. Чтобы не осложнять без нужды построения теоретических выводов, работу ведут таким образом, чтобы в светочувствительную систему попадали излучения только одной какой-нибудь узкой области спектра. Для этой цели употребляются монохроматоры и комбинации из фильтров, при чем с успехом можно использовать фильтрующее действие самих сосудов. Очень интенсивные узкие области спектра можно получить, пользуясь источником с непрерывным спектром (дуговая лампа) и монохроматическим универсальным фильтром Христиансена-Вейгерта (стр. 752). Так как фотохимические процессы в большинстве случаев протекают очень медленно, источник света должен быть очень интенсивным. Кроме того, он должен допускать возможно более полное использование излучения для того, чтобы химические обменные реакции, которые аналитически можно учесть совершенно точно, происходили в не слишком длинное время. Тем не менее все-таки часто требуется применение особо тонких аналитических методов или даже разработка специальных методов для той или иной цели.

Особенно активными оказались источники света, окружающие реакционный сосуд наподобие рубашки, или же, наоборот, источники света, окруженные сосудом. Подходящие для данного случая конструкции ртутных ламп, многие из которых можно легко изготовить собственными силами, описаны у Фишера и Бремера, [1] Чепмена и Рамсботтома, [2] Кена и Беккера, [3] Кена, [4] Лютера и Форбса, [5] Бэтса и Тэйлора. [6] Выделение отдельного чистого спектрального участка в таких установках — почти невозможно (рубашки с фильтрами см. у Лютера и Форбса).

Влияние на фотохимические реакции линейной и круговой поляризации света исследуется только в тех случаях, когда источник света и реагирующая система отделены друг от друга. Так как чистый поляризованный свет получается с помощью поляризаторов только из параллельных пучков света, то неизбежно приходится собирать оптическую схему с линзами, зеркалами и диафрагмами. [7]

Влияние температуры. Так как влияние температуры на большинство фотохимических реакций невелико, то поддержание приблизительно постоянной температуры при помощи прозрачных жидкостных ванн, паровых рубашек, электрических печей, [8] кипячения реакционных смесей под постоянным давлением [9] и др. не представляет затруднений. О световых термостатах см. у Плотникова.[10] Если предметом исследования

---

[1] F. Fischer и Braehmer, Physikal. Z. **6**, 576 (1905).
[2] Chapman и Ramsbottom, J. chem. Soc., London **91**, 952 (1907).
[3] Coehn и Becker, Z. physikal. Ch. **70**, 88 (1909).
[4] Coehn, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **7**, 610 (1911).
[5] Luther и Forbes, J. Am. chem. Soc. **31**, 770 (1909). См. также Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 899 (1914); его же, Оптич. методы химии.
[6] Bates и Taylor, J. Am. chem. Soc. **49**, 249 (1927).
[7] Weigert, Ann. Physik **63**, 681 (1920); Z. physikal. Chem. (B) **3**, 377, 389 (1928); там же **4**, 83, 239, 258 (1929); Zocher и Coper, Z. physikal. Ch. **132**, 303, 313 (1928); Baly и Semmens, Pr. Roy. Soc. **97**, 250 (1924); Kuhn и Braun, Naturw. **17**, 227 (1929); Kuhn и Knopf, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 292 (1930). Сводка у Coehn и Jung, Handb. wiss. u ang. Photogr. т. III, стр. 42.
[8] Weigert, Ann. Physik **24**, 55 (1905).
[9] Luther и Weigert, Z. physikal. Ch. **53**, 304 (1905).
[10] Plotnikow, Allg. Photochemie, стр. 122, Berlin (1920); Physikal. Z., 1924; Photochemische Versuchstechnik, Leipzig (1928).

является температурный коэффициент фотохимического процесса, то необходимо особое внимание обратить на постоянство температуры.

Фотохимические реакции в газах. Исследование газообразных светочувствительных систем сопряжено с теми же значительными трудностями, которые встречаются при всех газовых реакциях. Чаще всего они еще увеличиваются, так как все световые реакции особенно чувствительны к малейшим загрязнениям (содержание влаги, кислорода и т. п.), устранение которых экспериментально очень трудно.[1]

Фотохимические реакции в жидкостях поддаются экспериментальному изучению гораздо легче газовых, но и в этом случае необходимо тщательно следить за чистотой составных частей реакционной смеси и растворителя.[2] Кроме того нужно убедиться в том, что при освещении в раствор не переходят мешающие реакции составные части материала, из которого сделан сосуд. Если в реакции принимают участие и газы (чаще всего — кислород), то необходимо позаботиться о наилучшем перемешивании их.[3] Теоретическая обработка результатов изучения таких реакций, вследствие присутствия растворителя, значительно менее надежна, чем при чисто газовых реакциях.[4]

Еще менее ясны в теоретическом отношении **фотохимические реакции в твердых телах**, которые вообще очень сложны как вследствие того, что неизвестна степень дисперсности участников реакции в твердых слоях, так и потому, что к ним неприложим закон Бэра. С другой стороны, их экспериментальное оформление чрезвычайно просто, так как не требуется реакционного сосуда и исследование чистых спектральных цветов гораздо проще, чем в случае газообразных и жидких систем. Здесь можно просто проектировать мощный спектр непосредственно на светочувствительный слой.[5] Химические реакции чаще всего сопровождаются изменением цвета, которое легко можно проследить спектрофотометрическим путем, а так как вследствие затрудненной конвекции в твердом слое продукты реакции скапливаются в одном месте, то можно легко измерить количественно даже минимальные превращения. Это и является причиной хорошей изученности действия отдельных областей спектра на твердые вещества, несмотря на то, что во многих случаях, особенно в случае красящих веществ, химическая сторона процесса еще совершенно неизвестна. Поэтому и теоретическое объяснение этих процессов затруднительно. О приготовлении твердых слоев для фотографическо-фото-

---

[1] Bunsen и Roscoe, Photochem. Untersuchungen, Ostwalds Klassiker, № 34 и 38; Meyer-Wildermann, Z. physikal. Ch. **42**, 257 (1903); Coehn, Jahrb d. Rad. u. Elektr. **7**, 610 (1911); Bodenstein и Dux, Z. physikal. Ch. **85**. 297 (1913); см. многочисленные исследования из института Боденштейна в Z. physikal. Ch.; E. Warburg, цит. соч.; Coehn с учениками, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458, 696 (1923); Tramm, Z. physikal. Ch. **105**, 386 (1923); Cario и Franck, Z. Physik **17**, 202 (1923); Weigert и Kellermann, Z. physikal. Ch. **107**, 1 (1923); также работы: Taylor и Marshall в J. Am. chem. Soc.

[2] См. B. Grüss, Z. Elektrochem. **29**, 144 (1922).

[3] Plotnikow, Z. physikal. Ch. **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); Winther, там же **108**, 236 (1924); Weigert, Nernstfestschrift, Halle, 1912, стр. 464.

[4] См. Vranek, Z. Elektrochem. **23**, 336 (1917) и многочисленные сообщения современной фотохимической литературы, а также учебники по фотохимии.

[5] О применении в спектроскопе кинообъектива см. Schaum. Z. wiss. Phot. **9**, 414 (1911).

химических исследований см. специальную литературу по научной фотографии.[1]

Фотометрические измерения световых реакций возможны только в том случае, когда известна кинетика **«актинометрической реакции»** и зависимость между интенсивностью и продолжительностью освещения и количеством прореагировавшего вещества. Они обладают перед остальными фотометрическими измерениями тем преимуществом, что реагируют автоматически, без применения фильтров или монохроматоров, на спектральную область собственной полосы поглощения.[2] Они пригодны только в том случае, если установлена справедливость закона взаимности Бунзена-Роско, гласящего, что при одинаковом произведении $i \cdot t$ — интенсивности падающего света i и времени воздействия t — одинаково и фотохимически разложенное количество вещества. Отклонения от последнего (см. правило Шварцшильда для фотографических пластинок, стр. 706) также должны быть известны. Актинометрическое фотометрирование может облегчить фотохимические исследования, если при каждом опыте при известных условиях освещается другой сосуд, что дает указания на действующее количество световой энергии.[3]

При изучении **фотогальванических явлений** (эффект Беккереля) часто необходимы прозрачные электроды. Они приготовляются при помощи нанесения на стекло тонкого прозрачного зеркального слоя серебра химическим путем, катодным распылением или обжигом нанесенного слоя солей благородных металлов.[4]

Микроскопия. Теория, оптические свойства и правила пользования микроскопом описаны в многочисленных монографиях.[5] Каждому, впервые приступающему к работе с микроскопом, рекомендуется подробно познакомиться с одной из них и, кроме того, попрактиковаться на простейших объектах. Здесь мы остановимся на некоторых деталях, важных при химических исследованиях с помощью микроскопа. Разница между биологическими и химическими объектами заключается

---

[1] Слои красителей в коллодии см. Лазарев, Ann. Physik **24**, 681 (1907); Z. physikal. Ch. **78**, 657 (1912); **98**, 94 (1921). Действие поляризованного света на твердые системы см. Weigert, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 479 (1919); Ann. Physik **63**, 681 (1920); Padoa, Acc. Linc. (2) **28**, 372 (1919). Литература об исследовании фототропных явлений у Stobbe, Lieb. Ann. **289**, (1908); Ber. Sächs. Ges. **74**, 161 (1922); Weigert, Z. Elektrochem. **24**, 222 (1918).

[2] Bunsen и Roscoe, Pogg. Ann. **117**, 529 (1862); Eder, Photochemie, стр. 231 (1906); Winther, Z. wiss. Phot. **7**, 409 (1909); **8**, 197 (1910).

[3] Luther и Weigert, Z. physikal. Ch. **51**, 297; **53**, 385 (1905); Kummerer, Диссертац., Берлин (1913).

[4] Goldmann, Ann. Physik (4) **27**, 449 (1908); **44**, 901 (1914); Samsanow, Z. wiss. Phot. **11**, 33 (1912). При исследовании твердых диэлектриков можно применять «водяные электроды» [Gudden и Pohl, Naturw. **11**, 348 (1923); Gudden Erg. d. Naturw., стр. 116 (1924), где приведена и литература]. Подробности о производстве опытов и литература у Scholl, Wied. Ann. **68**, 145 (1889); Kochan, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **2**, 186 (1905); Wildermann, Z. physikal. Ch. **59**, **553**, 703; **60**, 70 (1907); Baur, Z. physikal. Ch. **60**, 70 (1907); **63**, 683 (1908); **72**, 323 (1910); van Dyck, Z. physikal. Ch. **127**, 249 (1927); Lifschitz, Z. physikal. Ch. **128**, 87 (1927); Winther, Z. physikal. Ch. **131**, 205 (1927).

[5] См. в особенности главу «Mikroskopische Technik» Ambronn'a в Handwörterb. d. Naturwissensch. **6**, 879; A. Köhler в Abderhaldens Hdb. d. biochem. Arbeitsmethoden, т. II, ч. 2; Ambronn и Frey, Das Polarisationsmikroskop, Лейпциг (1926); а также Вейгерт, Оптич. методы химии (НХТИ).

в том, что пространственная структура последних не так тесно зависит от других свойств их, чтобы были необходимы особо сильные увеличения микроскопа, — кристаллы можно исследовать уже при сравнительно слабых увеличениях. Исключение составляют ультрамикроскопические и металлографические исследования, где необходимы иммерсионные объективы с большой разрешающей способностью. Вообще же часто можно обойтись лупами или системами, составленными из призматического монокуляра с объективом слабого увеличения, дающим возможность поместить объект на далеком расстоянии от объектива и облегчающим манипуляции под микроскопом благодаря прямому расположению изображения. Иногда наблюдение облегчается использованием стереоскопического действия бинокулярных инструментов с большим фокусным расстоянием объективов. Сильные увеличения необходимы в особенности при подсчете микроскопически гетерогенных систем, но так как здесь не играет роли полное подобие объекта и изображения, то можно пользоваться простыми сильными ахроматическими системами. Подсчет производится помощью окулярных сетчатых микрометров, площадь которых вымеряется для данной комбинации объектив — окуляр при помощи хорошего объективного микрометра (1 мм, разделенный на сотые доли). Подсчет при этом необходимо распространить на возможно большее число (не менее 100) мест гетерогенного объекта (например, фотографической эмульсии), чтобы статистический результат был возможно более точным.

Освещение. Очень важно правильное освещение объекта. При слабых увеличениях это легко можно достигнуть, пользуясь рассеянным небесным освещением, газокалильным светом или светом матовой или молочной лампочки накаливания, направленными при помощи зеркала микроскопа в прибор. Лишь при более сильных увеличениях необходимы интенсивные, точечные источники света (стр. 690). В последнем случае, для получения равномерного освещения поля зрения, необходимо установить кроме собственно конденсора, вспомогательный конденсор («из очковых линз») перед микроскопом. Сложная оптическая система (источник света — вспомогательный конденсор — конденсор — объектив — окуляр) описана уже выше; отдельные части должны быть установлены так, чтобы источник света, наблюдаемый при помощи лупы в выходном зрачке микроскопа, был резко очерчен. Рекомендуется также всегда проконтролировать выходной зрачок самого объектива и его правильное освещение, заглядывая в тубус микроскопа *при вынутом окуляре*.

При обычном наблюдении в освещенном поле *численная апертура*[1] конденсорной системы должна быть больше численной апертуры объектива микроскопа, так как лучи, освещающие объект под большим углом и не могущие пройти непосредственно через выходной зрачок, рассеиваются диффузно и вызывают вуалирование поля зрения. Правильное положение ирисовой диафрагмы конденсора устанавливается контролем ее изображения в выходном зрачке объектива или

---

[1] Численная апертура объективов и конденсоров $a = n \sin u$, где n — показатель преломления стекла фронтальной линзы, u — половина угла выхода лучей из объектива или конденсора.

окуляра. При наблюдении в затемненном поле, для достижения противоположного эффекта, во входной зрачок микроскопа ставится кольцеобразная диафрагма, так что из выходного зрачка прямого света вообще не поступает.

Ультрамикроскопия. При ультрамикроскопических и металлографических исследованиях правильный ход лучей от источника света к выходному зрачку микроскопа нарушается диффузно-рассеивающим (диффрагирующим) ультрамикроскопическим объектом или неравномерно отражающей непрозрачной поверхностью. В этом случае источник света устанавливают так, чтобы он давал резкое и яркое изображение в самом объекте. Структура источника света в этом случае вследствие применения больших увеличений не служит особой помехой. Такое интенсивное освещение достигается в ультрамикроскопе «коаксиальными» ультраконденсорами (зеркальными, параболоидными, кардиоидными и т. п.). Численная апертура объектива непременно должна быть меньше, чем интервал апертуры, под которым коаксиальный конденсор освещает объект. При наличии объективов с слишком большой апертурой это достигается помещением в выходном зрачке объектива воронкообразной или ирисовой диафрагмы. В щелевых ультрамикроскопах объект освещается «ортогонально» сбоку прецизионной щелью, дающей в объекте свое маленькое, но очень яркое изображение. В данном случае можно пользоваться гораздо большими апертурами объектива (иммерсионный щелевой ультрамикроскоп Жигмонди). Для ультрамикроскопических наблюдений необходимы наиболее интенсивные источники света (солнце, дуговая лампа). [1]

При металлографических съемках [2] с большим увеличением освещающий пучок проектируется на объект посредством «вертикального иллюминатора» (маленькой призмы полного внутреннего отражения, расположенной выше объектива, в которую свет направляется сбоку), использующего одну половину объектива микроскопа в качестве конденсора. Для того, чтобы уменьшить проникновение паразитных лучей, многократно отраженных от поверхностей линз объектива, с вертикальными иллюминаторами употребляют специальные объективы в «короткой оправе».

При всех непрямых освещениях источник света не собирается в выходном зрачке микроскопа. Освещенный объект является как бы источником света, и правильное положение конденсора и объектива микроскопа можно считать достигнутым тогда, когда при рассматривании объектива при вынутом окуляре выходной зрачок его представляется светлым и равномерно освещенным. Для резкой установки окуляра на фокус достаточно бывает в этом случае небольшого передвижения тубуса при помощи микрометрического винта.

Присоединение дополнительных частей (поляризатора, анализатора, диафрагм, фильтров и т. п.) производится по правилам, изложенным в начале этой главы.

---

[1] Об ультрамикроскопической технике см. Wo. Ostwald, Kl. Praktikum der Kolloidchemie, Dresden; Schirmann, Ultramikroskopie; Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, II, 187; Zocher в Peterfi, Methoden d. wiss. Biologie I, 417 (1928); Вейгерт, Оптические методы химии.

[2] См. руководства по металлографии.

О пользовании отдельными частями и способах употребления микроскопа см. в подробной монографии Вюльфинга у Розенбуша, [1] Ринне, [2] Элерса [3] и др.

Объективы и окуляры. Для ознакомления с конструкцией и особенностями важнейших частей микроскопа, окуляров и объективов необходимо обратиться к соответствующим монографиям. Новейшие обозначения окуляров и объективов основаны на их собственном увеличении; таким образом произведение собственного увеличения объектива на увеличение применяемого окуляра дает непосредственно общее увеличение системы. Дорогие апохроматы, дающие уменьшенную, по сравнению с ахроматами, хроматическую аберрацию, должны применяться с компенсационными окулярами, так как только в этом случае будут правильно использованы их повышенные качества. Их можно отличить от нормальных окуляров по тому, что при рассматривании через окуляр какой-либо ровной белой поверхности внутренний край диафрагмы поля зрения кажется окрашенным в красный цвет, тогда как у нормальных окуляров он голубой. Для микрофотографических съемок целесообразно применять специально рассчитанные проекционные объективы и окуляры.

Микрофотографические съемки требуют, прежде всего, очень равномерного освещения, для которого безусловно должны быть выполнены условия, изложенные на стр. 744. Пятна и тени, вызванные неравномерным освещением и обнаруживаемые при рассматривании поля через окуляр (благодаря окраске сразу заметно, что они не относятся к объекту), могут изменить микрофотографию до неузнаваемости. Далее необходима очень устойчивая установка и, при продолжительных экспозициях, светонепроницаемое соединение микроскопа и камеры. Относительно более подробных указаний по технике микрофотографических съемок, которые усваиваются лишь после продолжительного упражнения, см. в руководствах по микроскопии и микрофотографии. [4] Микрофотографические снимки теперь сильно облегчены благодаря применению так называемых «фотографических окуляров». С помощью установленного сбоку нормального окуляра резко наводят изображение объекта на фокус, при чем одновременно же происходит наводка на фокус в плоскости матового стекла фотографической камеры. Движущиеся микроскопические и ультрамикроскопические объекты можно снимать при сильном освещении и кино-аппаратами (см. стр. 704). Очень эффективны микросъемки на цветочувствительных пластинках.

Для достижения несколько большей разрешающей способности микроскопических объективов Келер [5] разработал способ микрофотографической съемки в ультрафиолетовых лучах.

---

[1] Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine, Stuttgart, 1924, т. I.

[2] Rinne, Das Mikroskop im chem. Laboratorium, Leipzig.

[3] Ehlers в книге Stähler'a, Handbuch d. anorgan.-chemischen Arbeitsmethoden, Berlin—Leipzig; II, I, стр. 427 (1919).

[4] См., между прочим, Kayserling, Lehrbuch d. Mikrophotographie, 1916, и очень ясное и подробное описание A. Köhler'a в книге Abderhaldens, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. ч. II, стр. 245.

[5] Köhler, Z. wiss. Mikroskopie 21, 149 (1904); а также цит. в предыдущем примечании руководство, стр. 1930.

Микроскоп с приспособлением для нагревания. Из дополнительных приспособлений к микроскопу, применяемых почти исключительно для химических и кристаллографических работ, необходимо упомянуть нагревательные приспособления для объекта.[1]

При помощи **поляризационного микроскопа** можно исследовать также оптические свойства двоякопреломляющих веществ. Для этих наблюдений особенно необходимо напрактиковаться в исследовании кристаллов и других двоякопреломляющих веществ перед тем, как приступить к работе с неизвестными веществами. Эта задача очень облегчается хорошим подбором упражнений, приведенных в книге Келера (l. с.). Для этих упражнений должно быть предусмотрено достаточное количество времени.[2] Эти опыты за последнее время распространились и на некристаллические и жидкие вещества, характеризующиеся явлением «случайного двойного преломления».[3] Этот вид двойного преломления происходит вследствие одинакового расположения анизотропных элементарных частиц негомогенной системы, вызванного естественным ростом[4] (волокна), направленным истечением[5] (двойное преломление струи), направленным трением или разглаживанием поверхностей[6] и фотохимическими реакциями в поляризованном свете (фотоанизотропия и фотодихроизм, см. стр. 762).[7] Согласно предложенной Винером теории **«стержневого двойного лучепреломления»**[8] эти явления возникают только в том случае, когда гетерогенные растянутые частицы расположены на меньших расстояниях или имеют меньшие размеры, чем длина световой волны. Поэтому они не поддаются ультрамикроскопическому разрешению, и этот вид случайного лучепреломления дает возможность проникнуть в область амикроскопических величин. Нахождение азимутального угла направления плоскости главных колебаний по правилам исследования кристаллов состоит в засекании установки в направлении максимума или минимума яркости или в направлении определенных цветов. Угол засечки дает, таким образом, направление, в котором частицы расположены преимущественно в определенном порядке. Отсюда возможно вывести заключения и об их строении. (Можно сильно облегчить и при ультрамикроскопических наблюдениях опыты с засеканием, приделав «азимутальную диафрагму» к кольцеобразной входной диафрагме коаксиального ультраконденсора).[9] Часто удается

---

[1] Относительно исследования «жидких кристаллов» и т. п. объектов см. O. Lehmann, Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen, Braunschweig 1910; Brauns в Handwörterb. d. Naturwissensch., V, стр. 1075; Wülfing, l. с.

[2] Rinne, l. с., A. Köhler, Die Anwendung d. Polarisationsmikroskops für biol. Unters. в Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, ч. II, 191 вып.; Ambronn-Frey, Das Polarisationsmikroskop, Лейпциг (1926).

[3] Szivessy, Hdb. d. Physik, т. XXI (1929).

[4] Ambronn, Ber. Sächs. Ges. 1896.

[5] Freundlich и сотр., Z. Elektrochem. **22**, 27 (1916); Z. physikal. Chem. **105**, 119 (1923); **114**, 161, 190 (1925).

[6] Zocher, Naturw. **13**, 1020 (1925).

[7] Weigert и Pohle, Koll. Z. **28**, 153 (1921), а также Вейгерт, Оптические методы химии, l. с.

[8] Wiener, Ber. Sächs. Ges. **61**, 113 (1909); Ambronn, Göttinger Ber. d. Math.-Physik. Kl., 1919; Freundlich, Kapillarchemie, Лейпциг; стр. 991 (1921); Frey, Naturw. **15**, 760 (1927).

[9] Szegvary, Z. physikal. Ch. **112**, 277 (1924); Вейгерт, Оптич. методы, l. с.

производить наблюдения и с очень простыми приспособлениями, [1] если получить поляризованный свет отражением от «стопы» из стеклянных пластинок и наблюдать двоякопреломляющий объект без увеличивающих линз над поляризатором при помощи анализирующей призмы Николя. Явления двойного лучепреломления струи особенно рельефно выступают в окрашенных объектах, на которых одновременно обнаруживается также струйный дихроизм, если жидкость поместить в плоскую чашку и перемешивать кругообразно. [2]

Определение **силы и характера двойного преломления** (положительного или отрицательного) производится по схеме исследования кристаллов [3] со слюдяной пластинкой в 1/4 длины волны и компенсаторами. [4]

Подобным же образом изучается и **электрическое двойное преломление (эффект Керра)**, появляющееся в органических жидкостях, помещенных перпендикулярно к направлению электрического поля. [5] Так как эффект этот большей частью очень слаб, то приходится применять для измерения его особо чувствительные компенсаторы (полутеневые). [6]

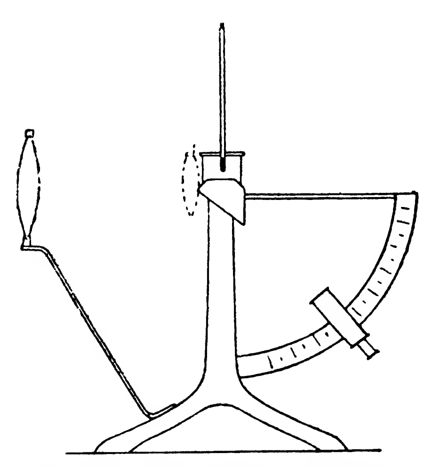


Рис. 606. Рефрактометр Пульфриха.

Определение лучепреломления.[7] Показатель преломления n есть отношение скорости света в пустоте к его же скорости в исследуемом теле. Практически показатель преломления обычно определяется относительно воздуха, и для получения абсолютного показателя n_0 необходимо помножить найденное значение на 1,00027 (для Na-света). В интересующих нас случаях эта поправку не вносят, так как влияние ее на полученный результат ничтожно мало.

Рефрактометр Пульфриха. Наиболее подходящим прибором для измерения показателя преломления встречающихся в физико-химической практике жидкостей является рефрактометр для химиков, сконструированный Пульфрихом. Он состоит из прямоугольной призмы

[1] Zocher, Z. physikal. Ch. **98**, 293 (1921); Berkmann, Böhm, Zocher, Z. physikal. Ch. **124**, 83, 318 (1926).

[2] Freundlich, Stapelfeld, Zocher, Z. physikal. Chem. **114**, **190** (1925); Zocher, Koll.-Z. **37**, 336 (1925).

[3] См. руководства по оптике и кристаллофизике, цит. выше.

[4] Köhler, Polarisationsmikroskop и т. д., l. c.; Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.

[5] Относительно техники выполнения подобных измерений см. Leiser, Die elektr. Doppelbrechung, Abh. d. Deutsch. Bunsenges. № 4, Галле 1910; Szivessy, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 241 (1920); Hdb. d. Physik **21**, 724; Hdb. d. Exp.-Physik, т. 22.

[6] Kohlrausch, Prakt. Physik, 16 изд., стр. 401; Hdb. d. Physik **19**, 935.

[7] Ср. Roth и Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (Лейпциг); Kessler «Refraktometrie» в Abderhaldens Hdb. d. biol. Arbeitsmeth., ч. II, 2; Hdb. d Physik т. **18** и **20**; Вейгерт, Оптич. методы, l. c., и соответствующие разделы в «Спутнике химика» (т. III).

(рис. 606) из стекла с большим коэффициентом преломления и трубы, двигающейся по разделенному на градусы кругу. Свет поступает в направлении верхней горизонтальной плоскости призмы, несколько сходясь к краю ее; на верхнюю плоскость призмы наклеен небольшой цилиндрик, в который наливается испытуемая жидкость. Если рассматривать другую плоскость призмы через трубу, установленную на бесконечность, то в призму из жидкости будут поступать только те лучи, выходной угол которых меньше, чем угол полного внутреннего отражения; его значение находят, наводя трубу на границу между светлым и темным полем (рис. 607). При применении диафрагм освещенная область может сузиться в размытую с одной стороны полоску. Для измерения служит исключительно резкая (верхняя) граница светлого поля. [1]

Вычисление показателя преломления производится следующим образом (рис. 608).

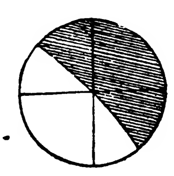
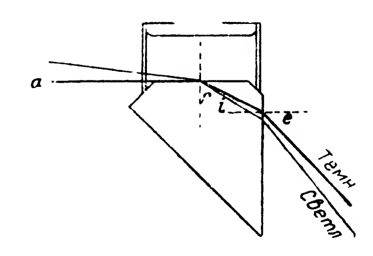


Рис. 607. Поле зрения рефрактометра Пульфриха.



Рит. 608. Ход лучей в рефрактометре Пульфриха.

Пусть a—последний луч, который может еще проникнуть сквозь жидкость, находящуюся на верхней поверхности призмы. Тогда синус соответствующего угла r будет равен относительному показателю преломления $\frac{n}{N}$, где n—показатель преломления жидкости, N—призмы. Таким образом мы имеем $\sin r = \frac{n}{N}$. С другой стороны для выходящего из призмы на воздух луча мы имеем $\frac{\sin e}{\sin i} = N$; но $\sin r = \cos i$, так как призма прямоугольна. Поэтому, $N = N \cos i = n\sqrt{1 - \sin^2 i}$, и если заменить угол i измеренным углом e из равенства $\sin i = \frac{\sin e}{N}$, то $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$, откуда и можно вычислить показатель преломления n. Таким образом, чем больше показатель преломления жидкости, тем меньше угол e. Для облегчения работы с рефрактометром к последнему прилагается таблица функции $\sqrt{N^2 - \sin^2 e}$ для данного стекла и натриевого света, для всех встречающихся значений e, отнесенных к воздуху при комнатной температуре.

Так как к каждому прибору прилагается[2] подробная инструкция по его применению, то здесь приводятся лишь краткие сведения об установке и юстировке прибора. С прибором можно работать в незатемненной комнате, если за натриевым пламенем поместить черный экран. Натриевое пламя ставится на таком расстоянии от прибора (20—30 см), чтобы действительное и обратное изображение пламени получалось почти у сосуда для жидкости, т. е. вблизи входного зрачка трубы (рис. 606),

[1] Линия раздела представляет собою действительное изображение идеального, находящегося на бесконечном расстоянии ребра, от которого лучи попадали бы под пограничным углом в объектив трубы.

[2] Z. physikal. Ch. 18, 294 (1895).

в чем убеждаются, помещая по ходу лучей кусок бумаги. Можно без вреда для резкости установки поместить натриевое пламя и ближе к прибору, благодаря чему получается выигрыш в светосиле. (Очень удобна описанная на стр. 690 натриевая горелка Цейсса). Контраст между темным и светлым участком может быть значительно увеличен диафрагмированием постороннего света. В новейших приборах для этой цели в окулярах имеются овальные диафрагмы: сначала наводят при полном отверстии, а потом ищут правильного положения диафрагмы. Но можно также поместить диафрагму (как в «новосконструированных» приборах) перед объективом трубы или перед сосудом с жидкостью.

Для проверки нулевой точки пользуются окуляром Гаусса (прилагаемым к новым приборам), при чем устанавливают на совмещение отраженного от вертикальной поверхности креста нитей с истинным: отклонение от нуля и является поправкой, вводимой в каждый отсчет. Можно также налить в стаканчик чистую воду и отсчитать соответствующий угол. Показатель преломления воды относительно воздуха равен для линии натрия:

при 0°	1,33381
» 20°	1,33300
„ 40°	1,33069[1]

Ищут в таблице угол, соответствующий рассчитанному показателю преломления воды, и сравнивают с найденным значением. Разность (с соответствующим знаком) прибавляется ко всем отсчетам.

Если цилиндр отклеился от призмы, что случается часто, его приходится приклеивать снова; нужно позаботиться о том, чтобы на краю, куда входит скользящий луч, и где верхняя плоская круглая поверхность граничит с шаровой, не оставалось клея, так как от чистоты этого ребра зависит резкость пограничной линии, на которую и производится установка. В качестве клея, даже для водных растворов, можно применять рыбий, так как время соприкосновения с водным раствором невелико. Во время наблюдения необходимо закрывать цилиндрик пробкой, снабженной термометром.

Показатель преломления жидкостей часто в значительной степени зависит от температуры. Предварительно нагревают жидкость несколько выше той температуры, при которой будет производиться определение, и последнее производят в тот момент, когда медленно опускающийся термометр покажет требуемую температуру. Еще лучше начать отсчеты несколько ранее и продолжать их до тех пор, пока не удастся определить требуемое значение интерполированием.

При жидкостях с большим коэффициентом расширения этот способ не всегда применим вследствие образования шлир. Тогда поступают иначе: определяют показатель преломления при комнатной температуре и вычисляют показатель при желаемой температуре по формуле $\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}$, пригодной для небольших разностей температур. Изменение плотности (d) с температурой должно быть известно.

В новых приборах имеется рубашка, в которую пропускают воду желаемой температуры, так что рефрактометром можно пользоваться

[1] Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 5 изд., стр. 956 (1923).

и при более высоких температурах. Струю воды постоянной температуры получают, пропуская водопроводную воду через длинную спиральную свинцовую трубу, помещаемую в термостат. [1]

После отсчета стаканчик освобождают от жидкости при помощи пипетки, дважды споласкивают и осушают прикладыванием старой чистой полотняной тряпочки или сатинированной шелковой бумаги. Обыкновенная фильтровальная бумага для этой цели не годится, так как от нее легко отделяются волокна, нарушающие резкость линии раздела. Если имеется достаточное количество испытуемой жидкости, то перед новым испытанием ею дважды споласкивают стаканчик.

Точность измерения со старыми, простыми приборами достаточна для большинства текущих работ; она составляет примерно пять единиц пятого десятичного знака показателя преломления.

В новой **конструкции рефрактометра Пульфриха**, кроме нагревательной рубашки, имеется еще несколько добавочных приспособлений, которые увеличивают точность измерений до одной единицы пятого знака. [2] Существенная разница заключается в лучшей конструкции осветительного устройства, при которой возможно изменение освещения простым поворотом отражающей призмы. У прибора имеется держатель для водородной трубки Гейслера, которая может экранироваться при помощи отражающей призмы от заменяющего ее и помещенного сбоку натриевого пламени.

Установка пограничной линии на крестообразный штрих может быть произведена с большей точностью при помощи микрометрического винта. Этим приспособлением пользуются, однако, лишь тогда, когда определяют малые разности между показателями преломления. При определении **дисперсии показателя преломления** труба и камера арретируются и отсчитывается разность в показаниях на барабане микрометра для различных цветов. Линейная диафрагма с зазубренными краями, помещенная перед осветителем и являющаяся как бы щелью грубого спектроскопа, способствует тому, что линии водорода не перекрываются. Установку производят по резкому верхнему краю окрашенной полоски. Один оборот барабана микрометрического винта соответствует 20 дуговым минутам, и так как барабан разделен на 200 частей, то непосредственно можно отсчитать 0,1 минуты. Для веществ с нормальной дисперсией красная пограничная линия располагается в окуляре трубы сверху. Точное определение нулевого положения производится при помощи специально построенного для этой цели окуляра Гаусса.

Для рефракционных и дисперсионных расчетов очень удобна ртутная лампа, горящая в светонепроницаемом кожухе. Для пересчета результатов измерений при ртутной лампе на значения, получаемые с Na и H, Вейдерт[3] составил подробные интерполяционные таблицы.

Для определения разности двух почти равных показателей преломления, — определения, могущего потребоваться при оптической иден-

---

[1] См. Brühl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 286. Простой циркуляционный насос описан у Luther, Ch. Ztg. **32**, и Weigert, Z. physikal. Ch. **80**, 84 (1912).

[2] Подробное описание этого прибора имеется в инструкции Цейсса. См. также W. A. Roth [«Refraktometrisches Hilfsbuch» (Leipzig, 1911)] (цит. выше). См. далее Geffken и Kohner, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456 (1928).

[3] Ewald, Die optische Werkstatt, **1930**, 215—273.

гификации двух одинаковых жидкостей различного происхождения и при изучении оптического различия двух жидкостей различной концентрации, — пользуются стаканчиком, разделенным вертикальной стенкой на две части и наклеенным на особую призму. Так как стенка расположена на поверхности призмы, примерно в том месте, где находится входной зрачок трубы, то обе границы полного внутреннего отражения попадают в поле зрения одновременно, что делает невозможным непосредственное точное измерение. С диафрагмою соответствующей формы в объективе можно оба луча, исходящие из жидкости, наблюдать попеременно и измерять малые разности между их показателями на барабане микрометра. Гораздо более точные дифференциальные определения можно производить помощью интерферометра (стр. 755).

По Леблану [1] можно пользоваться рефрактометром Пульфриха и для определения показателя преломления порошкообразных твердых изотропных тел. Для этого на дно сосуда насыпается тончайший порошок испытуемого вещества, после чего в сосуд наливается смесь двух жидкостей, не растворяющих порошок, и все перемешивается стеклянной палочкой. При наблюдении в монохроматическом свете привычную линию раздела между светлым и темным полем найти не удается. Изменяя, по каплям, состав смеси обеих жидкостей, можно добиться полного равенства показателя преломления жидкости и порошка для Na-света. Тогда на диффузно-освещенном фоне появляется линия раздела, на которую и устанавливается перекрестная нить трубы. В качестве жидкостей для проведения этого «оптического способа всплывания» (по аналогии с определением удельного веса твердых порошкообразных тел по способу всплывания) применяют жидкости с высоким показателем преломления, — например, монобромнафталин ($n\frac{20}{D}=1,6588$) или иодистый метилен (1,7417), к которым по каплям прибавляют хлороформ (1,4467), бензол (1,5014), ацетон (1,3588) или спирт (1,3617).

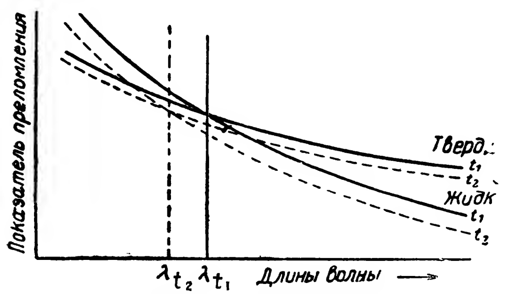


Рис. 609. Кривая, иллюстрирующая принцип, положенный в основу монохроматических универсальных фильтров Христиансена-Вейгерта.

На принципе оптического метода всплывания основаны также монохроматические универсальные фильтры по Христиансену-Вейгерту. Так как кривая дисперсии твердого тела (стекла) более прямолинейна, чем кривая органической жидкости (рис. 609), то «всплывание» наступает при одной определенной длине волны, которая изменяется только с изменением смеси и температуры. Следовательно, только в данном спектральном участке свет проходит геометрически неизменным сквозь смесь и можно отобразить источник света с помощью линз в отверстии диафрагмы. Другие участки спектра диффузно рассеиваются с большей или меньшей силой и устраняются краями диафрагмы. Практическое

[1] L e B l a n c, Z. physikal. Ch. 10, 433 (1892).

применение этих фильтров на простой оптической установке возможно при пользовании соответствующими смесями (стекло: призмовый крон Шотта; жидкость: метилбензоат).[1]

Для исследования технических жидкостей с успехом применяют приборы, подобные **рефрактометру Аббе** (рис. 610). Действие прибора также основано на полном внутреннем отражении, происходящем в тонком слое жидкости, помещенном между двумя призмами с большим показателем преломления. Перед работой наклоняют прибор так, чтобы после снятия верхней призмы *P* свободная поверхность нижней лежала горизонтально, наносят на нее каплю исследуемой жидкости, накладывают вторую призму и наклоняют трубу с призмами так, чтобы прямой или отраженный от зеркала *S* луч света попал в ее оптическую ось. В окуляре трубы появляется граница темного и светлого участка, положение которой может быть отсчитано по кругу с делениями *K* или по окулярной шкале; положение границы дает возможность определить по таблицам показатель преломления. Наблюдения делаются в белом свете; пограничная линия оказывается окрашенной и не может быть резко отсчитана по шкале. Для того, чтобы сделать это возможным, в прибор вставлен цветовой компенсатор *T*, состоящий из двух поворачивающихся одна относительно другой призм Амичи прямого зрения для Na-света, вместе составляющих призму с переменной дисперсией. Вращая компенсатор до исчезновения окраски линии раздела, по углу поворота компенсатора получают приближенные данные о дисперсии данной жидкости.[2]

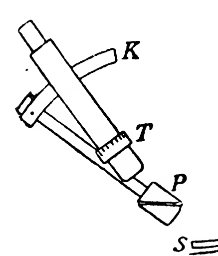


Рис. 610. Рефрактометр Аббе.

Принцип Аббе особенно практично осуществлен в **«погруженном рефрактометре»** Цейсса (рис. 611), в котором вся призма *P* погружается в испытуемую жидкость, не приходящую поэтому в соприкосновение с металлом или клеем. Он особенно удобен для серийных определений растворов одного и того же вещества в различных концентрациях, имеющихся обычно в достаточных для опыта количествах. При недостатке жидкости погруженный рефрактометр можно превратить в обычный рефрактометр Аббе, присоединяя к нему еще одну призму.[3]

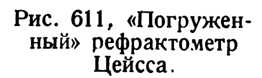


Рис. 611. «Погруженный» рефрактометр Цейсса.

Вычисление результатов. Так как показатель преломления и дисперсия вещества зависят от плотности, температуры и аггрегатного состояния, то непосредственно полученные измерением значения *n*

---

[1] Weigert, Staude, Elvegård, Z. physikal. Ch. **130**, 607 (1927); (B) 2, 149 (1929).
[2] Löwe, Ch.-Ztg. **45**, 25, 52 (1921); Roth, l. c.
[3] См. Löwe, пред. прим.

не характеризуют данного вещества. С очень большим приближением характеризуют вещество производные величины — молярное преломление (М. П.) и молярная дисперсия (М. Д.):

$$\text{М. П.} = \frac{(n^2-1)\,M}{(n^2+2)\,d}; \qquad \text{М. Д.} = \left(\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} - \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\right)\frac{M}{d}$$

Здесь M — молекулярный вес, d — плотность вещества (вывод и обоснование см. в учебниках физической химии).

Большое значение этих величин в вопросах определения химической конституции веществ основано на том, что у органических веществ обе величины составляются из атомных рефракций отдельных составных частей молекулы в зависимости от природы соединения. [1]

	Символ	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Группа CH_2	CH_2	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Углерод	C	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Водород	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Кислород гидроксила	O′	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
„ эфира	O<	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
„ карбонила	O″	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Хлор [2]	Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Бром [3]	Br	8,803	8,865	8,999	9,125	0,211	0,340
Иод	J	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Этиленная связь	|=	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Ацетиленная связь	|≡	2,323	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Азот в первичных аминах	H_2N-C	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
Азот во вторичных аминах	$HN=C_2$	2,478	2,502	2,561	2,605	0,086	0,119
Азот в третичных аминах	$N\equiv C_3$	2,808	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Азот в имидах [4]	C—N=C	3,740	3,776	3,877	3,962	0,139	0,220
„ в нитрилах [5]	N≡C	3,102	3,118	3,155	3,173	0,052	0,060

Для технических веществ или при измерении показателя преломления растворов различной концентрации обыкновенно достаточно указывать деление, отсчитанное по шкале, которая отградуирована по известным концентрациям, или показатель преломления, взятый из таблиц, приложенных к прибору. Эти последние нужно заботливо хранить, так как сорта стекла для призм различны, и каждому сорту соответствует другая таблица.

---

[1] Таблица важнейших показателей атомных преломлений и рассеяний по Eisenlohr'y, Z. physikal. Ch. **75**, 5[illegible]5 (1910); **79**, 129 (1912).

[2] Хлор в кислотных хлоридах: см. Z. physikal. Ch. **75**, 603 (1910).

Бром в бромидах и кислотных бромидах: см. Karvonen, Ann. Ac. scient. fennicae, Ser. A, **5**, № 6 (1914).

[4] Показатель азота для имидов и нитрилов содержит также значение для двойной и тройной связей N—C.

[5] Для оксимов, NO_2-соединений, нитратов и нитритов — см. Z. physikal. Ch. **7[illegible]**, 585 (1910); **79**, 142 (1912).

Данные об определении коэффициентов преломления микроскопических объектов см. у Келера. [1]

Полная дисперсия. Определение показателя преломления для полного спектра, необходимое для построения полных кривых дисперсии, производится по общеизвестным физическим методам. [2]

Специальный фотографический метод для определений в ультрафиолетовой части спектра дан Генри. [3]

Интерферометры служат для гораздо более точного определения разностей в показателях преломления, чем это возможно с помощью дифференциальных рефрактометров. Например, большой газовый интерферометр, длиною в 1 м, дает разность с точностью до двух единиц восьмого десятичного знака. С его помощью возможны определения концентрации смесей газов с точностью до 0,01%, а растворов в меньших жидкостных интерферометрах — до 0,001%. [4]

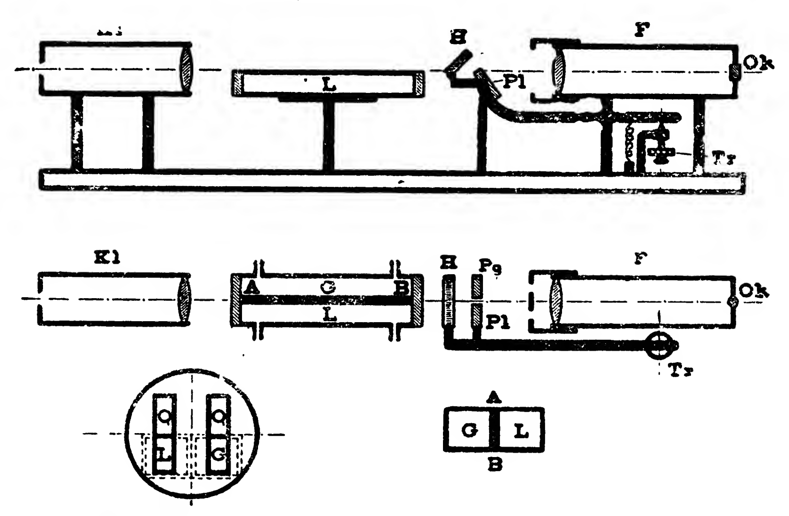


Рис. 612. Устройство газового интерферометра Цейсса.

Конструкция специального интерферометра Цейсса для химиков ясна из рис. 612 (по Леве, l. с.), на котором он изображен в плане и разрезе. Два пучка света, разделенные находящимися в зрачке щелевыми диафрагмами (на среднем рисунке—перед объективом трубы; внизу налево — в увеличенном виде), вступают между собою в интерференцию: сначала оба проходят сквозь воздух, затем один из пучков может пройти сквозь испытуемый газ (G), разность в показателе преломления кото-

[1] Köhler, Polarisationsmikroskopie, l. с., стр. 1079.

[2] Kohlrausch, Prakt. Physik, 16 изд., стр. 267; Hdb. d. Physik **18**, 632; **20**, 480. Простой способ юстировки спектрометров: Biot, Physikal. Ber. **6**, 717 (1925); Вейгерт, Оптич. методы химии, l. с.

[3] Henri, Études de Photochimie, Париж 1919, стр. 30.

[4] Подробные данные у Haber и Löwe, Z. angew. Ch. **23**, 1393 (1910); Löwe, Interferometrie von Gasgemischen u. Lösungen, Ch. Ztg. **45**, 403 (1921); Löwe, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, Dresden, 1925; Hirsch в Abderhaldens Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden **II**, ч. 2, стр. 1875; Вейгерт, l. с.

рого относительно воздуха (L) вызывает в окуляре передвижение интерференционной полосы. Последнее может быть измеримо скомпенсировано компенсатором Pl — стеклянной пластинкой, которая может точно наклоняться при помощи барабана Tr, устанавливаясь для различных ходов лучей (Pg—стоит неподвижно). Интерференция обоих других лучей, идущих сквозь воздух, остается неизменной: их интерференционные полосы могут служить штриховыми метками, по которым производится компенсация. Компенсатор градуируется при помощи нескольких анализированных газовых смесей, и почти прямолинейная градуировочная кривая или таблица дает концентрацию неизвестных смесей по установке компенсатора. О специальных конструкциях, например, для исследования воздуха в рудниках, см. Леве, l. c.

Меньшие переносные интерферометры для жидкостей, в которые могут вставляться также газовые камеры длиною в 10 см, используют явление автоколлимации, при чем лучи дважды проходят слой жидкости. Жидкость находится в небольших, точных по размерам, ограниченных плоскопараллельными стенками камерах толщиною в 5, 2, 1 и 0,5 см. Толщина камер может быть доведена, путем введения в них плоскопараллельных пластинок, до 1 мм, что дает возможность исследовать очень малые количества жидкости. Точность измерения, разумеется, падает пропорционально толщине слоя жидкости. Плоскопараллельные пластинки или приклеиваются к камерам или, в новейших моделях, припаиваются при помощи легкоплавкого стекла к стеклянным камерам. В таком виде они годятся также для исследования едких газов и жидкостей.

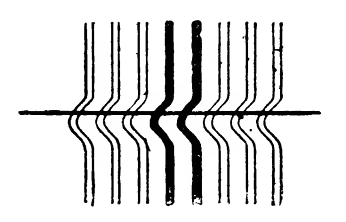


Рис. 613. Конфигурация интерференционных полос при непостоянной температуре.

Имеющее очень большое значение постоянство температуры содержимого обоих сравниваемых сосудов достигается при помощи водяной бани. Постоянство температур наступает в тот момент, когда интерференционные полосы кажутся в окуляре уже не изогнутыми (рис. 613), а прямыми линиями. Установка производится на среднюю белую полоску между двумя черными, которую легко отличить от боковых окрашенных полос. Такое различие не всегда возможно при окрашенных жидкостях, поэтому можно исследовать только совершенно бесцветные или лишь слегка окрашенные жидкости.

Очень незначительные местные изменения преломляющей способности можно качественно обнаружить в виде полос при соответствующем оптическом наблюдении. Разработанный Теплером для изучения разностей в плотности газов способ полос («Schlierenmethode»)[1] был недавно с успехом применен к изучению химических процессов.[2]

[1] Ср. учебники физики: Hdb. d. Physik, **18**, 775; Handwörterbuch der Naturwissensch., VIII, 924; Литература у Hauser, Z. wiss. Phot. **20**, 257 (1921).

[2] Weigert и Kellermann, Z. physikal. Ch. **107**, 14 (1923) (для быстро протекающих химических процессов); Cranz и Schardin, Z. Physik **56**, 147 (1929) (одновременная кинематографическая съемка); Emich, Monatsh. Ch. **50**, 745 (1928) (для целей микроанализа).

Вращение плоскости поляризации. [1] Асимметрически построенные вещества являются «оптически активными» и вращают плоскость поляризации. Угол α вращения пропорционален толщине слоя, через который проходит свет, и зависит от длины волны света и от температуры. Активные вещества встречаются обычно в двух модификациях, из которых одна вызывает такое же вращение вправо, как другая—влево.

Удельной вращающей способностью α называют угол поворота плоскости поляризации, который дало бы данное вещество при плотности и концентрации, равным единице. Она получилась бы в результате прохождения лучами слоя толщиной в 1 дециметр, в котором содержался бы 1 г вещества в 1 $см^3$. Если c есть концентрация в граммах активного вещества на 100 $см^3$ раствора или p — число граммов в 100 г раствора удельного веса d, l — длина трубки, выраженная в дециметрах, и α — измеренный угол поворота, то удельная вращающая способность $[\alpha]$ равна:

для чистых веществ

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

для растворов

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{lc} \text{ или } [\alpha] = \frac{100\,\alpha}{lpd}$$

Умножая удельную вращающую способность на молекулярный вес активного вещества, получают молярную вращающую способность. Для того, чтобы избежать слишком больших чисел, берут одну сотую часть полученной величины:

$$\text{Молярная вращающая способность } [M] = \frac{M \cdot [\alpha]}{100}.$$

Таким образом $[M]$ дает угол вращения, который наблюдался бы в том случае, если бы 1 грамм-молекула активного вещества содержалась бы в 1 $см^3$ раствора, а толщина просвечиваемого слоя была равна 1 *мм*.

Приборы для измерения вращения плоскости поляризации всегда заключают в себе поляризатор и анализатор, между которыми вставляется трубка с исследуемой жидкостью. Анализатор устанавливается на темноту (поляризатор и анализатор в скрещенном положении), при чем сначала в трубку наливают чистую воду, а затем — исследуемую жидкость. Угол поворота анализатора при второй установке по сравнению с первой дает величину и знак вращения α (знак + соответствует вращению анализатора от положения нуля в направлении часовой стрелки).

Полутеневые поляризационные аппараты. Установка на максимальную темноту значительно уточняется при помощи полутеневого приспособления. Полутеневые поляризационные аппараты с вариируемыми полутенями по Липпиху почти совершенно вытеснили в химических лабораториях все остальные конструкции (Вильда, Желле и Корню). Они основаны обычно на следующем принципе: поле, разделенное на два полукруга вертикальной резкой линией раздела, визируется

---

[1] О технике измерений и теорию см. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2 изд., Braunschweig (1898 ; Schulz-Gleichen, Die Polarisations apparate und ihre Verwendung, Stuttgart (1919); Schulz, Handb. d. Exp. Phys., XVIIII, (1928); Schönrock, Handb. d. Phys. 19, 705 (1928); Kessler в Abderhaldens Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, II, ч. 2, вып. 205; Вейгерт, Оптические методы химии, 1. с.

зрительной трубкой; обе половины его освещаются световыми потоками, плоскости поляризации которых отличаются друг от друга на малый азимутальный угол в 1—5°, так называемый угол полутени. При рассматривании через анализатор, находящийся в окулярной части зрительной трубы, оба полукруга никогда не кажутся одновременно совершенно темными; обе установки анализатора отличаются друг от друга на угол полутени (рис. 614, положение *1* и *3*). Среднее положение равномерной неполной темноты может быть найдено с большой фотометрической точностью по исчезновению резкой пограничной линии (рис. 614, положение *2*). Точность установки растет с уменьшением угла полутеней и с увеличением расстояния между поляризатором и анализатором; [1] в больших приборах она легко может достигать и даже превышать 0,01°.

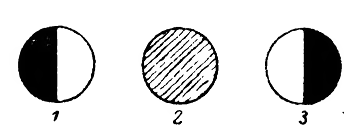


Рис. 614. Полутеневое поле зрения.

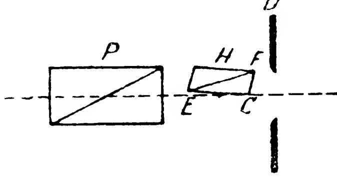


Рис. 615. Схема образования полутени в приборе Липпиха.

Конструкция различных приборов отличается друг от друга по способу получения угла полутеней. В настоящее время главным образом применяется модель Липпиха. [2] Перед большой поляризующей призмой (рис. 615), вращающейся на измеряемый небольшой угол, укреплена вторая небольшая призма Николя, покрывающая половину поля зрения; край ее, при равенстве освещенности обеих половин поля зрения, должен исчезать (рис. 614, *2*). [3] Преимущество этого прибора состоит в том, что он применим при любом источнике света.

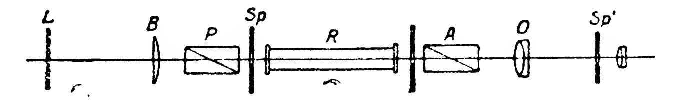


Рис. 616. Схема поляризационного аппарата.

Путем незначительного вращения плоскости поляризации света, пропущенного большой призмой *P*, можно изменить полутеневой угол относительно неподвижной полупризмы *H*.

Поляризационные аппараты представляют собой сложные оптические приборы (стр. 756). Как видно из рис. 616, [4] они состоят из источника света *L*, осветительной линзы *B*, служащей конденсором и от-

[1] Landolt, l. c., стр. 304. При очень малом угле полутени точность установки снова ухудшается; ср. Schulz, l. c., стр. 424.

[2] О других установках см. сводки, указанные на стр. 756.

[3] При применении 2 малых призм Николя, закрывающих каждая $^1/_3$ круговой диафрагмы и оставляющих свободной среднюю полоску, получают тройное поле зрения, которое дает возможность еще точнее устанавливать равенство полей (см. Вейгерт, Оптические методы химии).

[4] Schulz, l. c.

бросывающей на объектив зрительной трубы O изображение источника L. Через окуляр трубы видят в плоскости диафрагмы поля зрения Sp' круглую диафрагму Sp, помещенную вблизи B, которая поэтому оказывается освещенной равномерно. Непосредственно перед Sp находится поляризатор P и (не изображенная на рис.) полупризма (см рис. 615), край которой и визируется. Анализатор A вместе с зрительной трубой вращается вокруг оптической оси, и между ними и анализатором устанавливается поляризационная трубка. Угол поворота анализатора отсчитывается по большому кругу с делениями и нониусом, по которому можно делать отсчет с точностью обычно до 0,01°.

Правильной установки источника света добиваются, получая на куске белой бумаги перед диафрагмой анализатора резкое изображение. Добиться этого при широких источниках света (керосиновых или газокалильных или электрических лампах) легче, чем при точечных источниках света (проекционные лампы), которые однако необходимы для получения наибольшей яркости.

Пользуются этими приборами таким образом: в прибор вкладывают наполненную водой трубку, наводят окуляр на резкое изображение границы полей, определяют нулевое положение, затем наливают в трубку жидкость и снова производят отсчет. Установку производят, подходя к точке равной яркости обоих полей один раз справа, другой раз— слева и беря среднее из полученных значений.

Для измерения вращательной дисперсии, т. е. зависимости вращения от длины волны, необходима такая тщательная очистка света, какая не требуется ни при каком другом оптическом измерении в окрашенном свете. Так как работа производится при скрещенных полиризаторах, т. е. в области затухания, то полутеневые поля при неправильном освещении оказываются окрашенными неодинаково, что делает невозможной установку их на одинаковую яркость. Для получения монохроматического света с успехом пользуются ртутной или амальгамной лампой с монохроматором. Благодаря присутствию последнего, оптическая часть установки усложняется еще больше, юстировать ее можно согласно описанному выше способу «обратного хода лучей». Большие поляризационные аппараты снабжаются уже юстированными монохроматорами; такие монохроматоры снабжены призмами с горизонтальной преломляющей гранью. Если имеются в распоряжении только обычные монохроматоры с вертикальными гранями призм, то изображение выходной щели можно повернуть на 90° специальной призмой. [1] Во многих случаях для определения общей вращательной дисперсии немногочисленных линий амальгамных ламп или других источников света с линейчатыми спектрами (Лоури [2]) бывает недостаточно. В этих случаях пользуются очень яркими перегруженными лампочками накаливания или дуговыми лампами, дуга которых проектируется помощью правильно юстированного конденсора на входную щель, которая должна быть очень узкой.

Красные, зеленые и голубые цвета, которые сравнительно плохо различаются глазом, можно изолировать из белого цвета точными свето-

---

[1] Weigert и Elvegård, Z. physikal. Ch. (B), 4, 244 (1929).
[2] Lowry, Phil. Trans. (A), 212, 288 (1912).

фильтрами (Ландольт,[1] Винтер.[2]). Это почти невозможно в желтой и сине-зеленой области. «Оптический центр тяжести» этих фильтров определяют при помощи градуированной нормальной кварцевой пластинки. По данной толщине пластинки[3] можно вычислить для нее кривую вращательной дисперсии (Ландольт-Бернштейн, 5-е изд., стр. 109; Лоури), и определяют вращение кварцевой пластинки для исследуемого фильтра. По кривой находят затем длину волны оптического центра тяжести. При очень точных работах измерения следует делать также и с очисткой света монохроматорами. В ультрафиолете угол вращения может быть определен фотографическими и фотометрическими методами[4] или — еще точнее — с помощью фотоэлектрической фотометрии.[5]

Натриевое пламя, желтые *D*-линии которого очень интенсивны, для поляризационных целей тоже нельзя рассматривать, без дальнейших оговорок, как источник монохроматического света, что, например, при рефрактометрических измерениях вполне возможно; здесь установка производится на максимальное гашение желтых лучей. Благодаря этому обычно почти незаметный непрерывный фон натриевого пламени делается настолько заметным и так мешает, что при вращениях уже свыше трех градусов оба полутеневых поля кажутся различными, так что отчетливая установка делается совершенно невозможной. По предложению Липпиха и Ландольта, в таком случае надо вставлять особые окрашенные светофильтры перед поляризатором. Большинство поляризационных аппаратов приспособлено к этому. Во многих случаях бывает достаточен слой 9%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ длиной в 10 см.[6]

Сахариметр. Для определения содержания сахара в растворе по углу оптического вращения обычно применяются «сахариметры», в которых установка полутеней производится не вращением анализатора, но, при неподвижно установленных и закрепленных поляризаторе и анализаторе, путем компенсации вращения при помощи кварцевой пластинки переменной толщины. Получается она комбинацией клиньев из правого и левого кварца, смещение которых отсчитывается по линейной шкале. Так как вращательная дисперсия кварца приблизительно совпадает с дисперсией сахарных растворов, компенсация посредством кварцевых клиньев происходит одновременно почти для всех длин волн. Это представляет то большое преимущество, что для освещения сахариметра можно применять белый свет. Технические растворы сахара обычно приобретают коричневую окраску, вследствие чего следует употреблять окрашенные светофильтры. Вращательную дисперсию при помощи сахариметра определять нельзя.

Шкалы в подобных аппаратах с кварцевыми клиньями разделены в большинстве случаев по шкале Венцке (26,00 г тростникового сахара,

---

[1] Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2 изд., стр. 387.

[2] Winther, Z. physikal. Ch. **41**, 169 (1902).

[3] Толщина дается обычно не в миллиметрах, а в градусах Венцке (см. ниже).

[4] Подробности относительно техники измерения в различных цветах см. Grossmann-Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion, Stuttgart 1921, стр. 20 и сл.

[5] Mayrhofer, Diss., Würzburg (1924).

[6] Таблицы «оптических центров тяжести» см. в табл. Landolt-Börnstein; ср. также Вейгерт, Оптические методы химии, l. c.

дополненные водой до 100 см³, в трубке, длиной в 20 см, при 20° дают 100° Венцке; 1° Венцке = 0,3466 кругового градуса). Для определения процентного содержания неизвестного раствора, содержащего сахар, нужно отвесить «нормальный вес» (26,00 г), дополнить до 100 см³ и по кварцевому клину отсчитать градусы Венцке, которые одновременно показывают содержание сахара. (Подробности, а также относительно французской шкалы Солейля см. у Ландольта, Шульц-Глейхена и др.).

Градуировка шкал производится помощью уже описанных нормальных пластин при 20°. На кварцевой пластинке отмечено число градусов Венцке, соответствующее ее вращению. Пластинка толщиною 1,595 мм соответствует 100° Венцке. Отсюда можно вычислить толщину кварцевой пластинки для определения оптических центров тяжести.

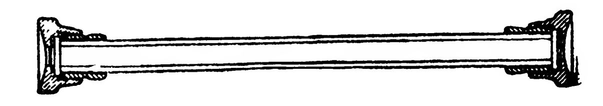


Рис. 617. Простая поляризационная трубка.

Поляризационные трубки. Длина трубок, предназначенных для активных жидкостей и растворов, должна быть точно известна. Обычно применяют слои жидкости толщиной в 5, 10, 20 и 40 см. Выступающие из винтовых обойм края трубок (рис. 617) при точных измерениях должны быть строго параллельны друг другу. Покровные кружки должны быть изготовлены из бесцветного и свободного от внутренних напряжений стекла; во избежание мешающего двойного лучепреломления, их нельзя слишком сильно прижимать винтовыми крышками. Для получения постоянной температуры испытуемой жидкости, в особенности при кинетических исследованиях (опыты с инверсией) с поляриметром, поляризационная трубка окружается рубашкой, сквозь которую пропускается вода постоянной температуры (рис. 618). Штуцер для термометра позволяет измерять температуру во время опыта. При определении удельной вращающей способности плотность жидкости необходимо измерять пикнометром при той же температуре.

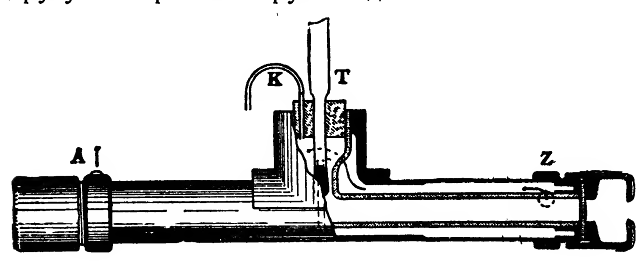


Рис. 618. Поляризационная трубка с рубашкой, наполненной водой постоянной температуры.

Изучение вращения при очень малых количествах жидкости производится с помощью очень коротких трубок по Абдергальдену [1] или при помощи капиллярных трубок из черного стекла — по Э. Фишеру. [2]

Для специальных исследований изготовляются также электрические нагреватели.

---

[1] Abderhalden, Münchn. Mediz. Wochenschr. (1912).

[2] См. также Paul, Z. physikal. Ch. 91, 765 (1916) и сводки, указанные на стр. 756—757.

Анализ поляризованного света. [1] Для обнаружения асимметрии малых частиц и для определения преимущественного направления их ориентировки в некоторых случаях очень важно, наряду со знанием вращения плоскости поляризации, определять и азимутальный угол плоскости поляризации. Опыты производятся посредством поляризационных микроскопов и простых приборов, на которые было указано на стр. 747 (Ринне, l. с.). Они очень удобны также для определения рода поляризованного света, полученного при прохождении через двоякопреломляющую систему. К тому же они дают возможность делать химические выводы о природе анизотропных частиц в зависимости от того, как поляризован свет: линейно, циркулярно или эллиптически. Общие указания, касающиеся анализа любого света по предложению Маха, [2] имеются у Люммера. Количественное определение степени поляризации нечистого поляризованного света, путем компенсации при помощи стопы стеклянных пластинок, дано Либенталем [3] и Вудом. [4] Относительно требуемых мер предосторожности ср.: Гавиола и Прингсгейм, [5] Вейгерт и Кеплер. [6] Количественное изучение двойного преломления см. Фрейндлих, Штапельфельд, Цохер. [7]

Дихроизм. П о л и х р о и з м или д и х р о и з м, часто встречающийся в окрашенных двоякопреломляющих объектах, может быть исследован качественно при помощи дихроической лупы Гайдингера (ср. учебники физики). Количественные измерения можно производить, пользуясь поляризационным спектрофотометром (стр. 722), фотометрируя перед входной щелью дихроический объект в обоих главных направлениях его колебаний. Для очень точных измерений малых абсорбционных различий в обоих главных направлениях колебания света применяется полутеневой поляризационный аппарат. [8]

У некоторых окрашенных оптически-активных веществ в видимом свете наблюдается круговой дихроизм. В ультрафиолетовых лучах его можно ожидать у всех активных веществ. Подробности см. у Гроссманна и Врешнера [9] и Куна, Брауна и Кнопфа. [10]

Опалесценция и явления люминесценции. [11] Некоторые вещества при интенсивном освещении излучают вторичный свет. Эти явления свечения могут быть вызваны или диффузной дифракцией падающего света (о п а л е с ц е н ц и я) или превращением света в излучения других длин волн (ф л у о р е с ц е н ц и я и ф о с ф о р е с ц е н ц и я). Просто диффрагированный свет опалесценции маленьких частиц (э ф-

---

[1] В е й г е р т, Оптические методы химии, l. с.

[2] Цит. по M ü l l e r-P o u i l l e t, том «Optik», 3 изд., стр. 902 (см. также В е й г е р т, l. c.).

[3] L i e b e n t h a l, Prakt. Photometrie, Braunschweig, 1907, стр. 399.

[4] W o o d, Physical Optics, стр. 298.

[5] G a v i o l a и P r i n g s h e i m, Z. Physik **24**, 24 (1924).

[6] W e i g e r t и K ä p p l e r, Z. Physik **25**, 105 (1924).

[7] F r e u n d l i c h, S t a p e l f e l d, Z o c h e r, Z. physikal. Ch. **114**, 190 (1925).

[8] W e i g e r t, Ann. Physik **63**, 699 (1920); Оптические методы; F r e u n d l i c h S t a p e l f e l d, Z o c h e r, l. c.

[9] G r o s s m a n n-W r e s c h n e r, l. c.

[10] K u h n, B r a u n и K n o p f, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 292; **8**, 445 (1930).

[11] В е й г е р т, l, c.; Hdb. d. Physik, **21**; Д а н к в о р т, Люминесцентный анализ и т. д. (НХТИ, русск. перев. под ред. Э. Х. Ф р и ц м а н а, 1932).

фект Тиндаля) может иметь другую окраску, чем падающий свет, потому что преломляющее действие маленьких частиц различно [1] для различных длин волн и потому что, вследствие избирательной абсорбции на окрашенных мутных системах, тоже может возникать изменение окраски. Превращение излучений в флуоресцирующих и фосфоресцирующих веществах происходит во многих случаях в соответствии с правилом Стокса, т. е. таким образом, что свет флуоресценции и фосфоресценции содержит более длинные волны, чем возбуждающий их свет; однако, наблюдаются и исключения из этого правила, при которых эмитированный свет имеет более короткие волны, чем возбуждающий свет, или же длины их волн совпадают. Стоксовский метод скрещенных добавочных светофильтров, — по которому в возбуждающий пучок вставляется фильтр, пропускающий только лучи коротких длин волн, в то время как между люминисцирующим объектом и наблюдающим глазом находится другой фильтр, пропускающий только лучи большей длины волны, — дает возможность поэтому с уверенностью делать заключение только о том, что, если через второй фильтр наблюдается световое явление, имеется флуоресценция или фосфоресценция, но не опалесценция. Выбор обоих фильтров должен производиться в зависимости от области возбуждения данного вещества. Во многих случаях удается обнаружить существование истинной флуоресценции и фосфоресценции, наблюдая явление свечения при освещении только ультрафиолетовым светом (фильтр Лемана-Вуда, [2] NiO-стекло). Еще проще делать это при помощи комбинации желатинового фильтра, окрашенного разбавленным раствором р-нитрозодиметиланилина, с темным кобальтовым стеклом. Отсутствие же флуоресценции при наличии опалесценции можно с уверенностью установить только путем спектроскопических наблюдений. Изучение состояния поляризации вторичного излучения при наблюдении сбоку и при возбуждении посредством линейно-поляризованного света также еще не является достаточно точным показателем различия между обоими этими видами излучения, потому что и свет флуоресценции и свет фосфоресценции могут быть поляризованы. [3]

Для количественных измерений опалесценции и флуоресценции следует применять «тиндалеметр» по Мекленбургу и Валентинеру [4] или «ступенчатый фотометр» (см. стр. 715).[5]

Эффект Рамана, называемый «комбинационным рассеянием», состоит в изменении длины волны рассеянного света; количественное изучение

---

[1] Freundlich, Kap llarchemie, стр. 521, Leipzig (1922).

[2] Раствор паранитрозодиметиланилина, сульфат меди, голубое увиолевое стекло (ср. стр. 701).

[3] Подробности относительно особенностей явления опалесценции и люминесценции см. в учебниках оптики. Сводка литературы и подробное изложение фактических данных у Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, Berlin (1927); Wo. Ostwald, Licht. u. Farbe in Kolloiden, Dresden (1924); Schaum, Z. wiss. Phot. **9**, 414 (1911); Gans, Z. Physik **17**, 384 (1923); **30**, 231 (1924).

[4] Mecklenburg и Valentiner, Koll. Z. **14**, 172; **15**, 149 (1914).

[5] Подробнее см. в учебниках физики — Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomforschung (1927); Wood, Physical Optics, (1919), глава 20 и 22; Freundlich, Kapillarchemie; ср. также Ostwald, Licht u. Farbe in Kolloiden (1924); Merritt, Nichols, Child, Bull. Nat. Res. Counc. **5**, март 1923; Valentiner и Rössiger, Ber. Berl. Akad. **1924**, 210; Вейгерт, Оптические методы химии.

этого эффекта является новым мощным средством проникновения в сущность молекулярного строения вещества, О специальной методике см. в оригинальных работах и в монографиях.[1]

Явления фосфоресценции исследуются при помощи механических и электрических приспособлений — «фосфороскопов», которые дают возможность наблюдать люминесценцию после того, как прекратится освещение (ср. здесь Wood, Physical Optics; Pringsheim, цит. соч. и кроме того Handb. d. Physik, т. XXXII; Lenard, Schmidt, Tomaschek, Handb. d. Experimental-Physik, т. XXIII; Вейгерт, Оптические методы химии).

Хемилюминесценция [2] является процессом, обратным фотохимическим явлениям, фотохимические явления протекают с выделением излучений. Количественное изучение большинства слабых вторичных явлений свечения должно производиться с помощью очень светосильных спектроскопов и фотометров. Так как здесь большей частью очень точных измерений не требуется, то в некоторых случаях соответствующие приборы можно изготовить собственными силами.

В последнее время стали применять спектральное исследование свечения, в особенности при люминесцирующих газовых реакциях в так называемом «холодном пламени» для анализа элементарных процессов химических реакций. [3]

Дополнения к гл. 23

К стр. 702

[В Государственном Оптическом Институте (ГОИ) в Ленинграде Е. М. Брумберг разработал очень оригинальный универсальный светофильтр для ультрафиолетовой области, основанный на быстром изменении показателя преломления вблизи полосы поглощения. Фильтр Брумберга дает возможность чисто выделять сравнительно узкие участки ультрафиолетового спектра, которые пропускаются почти без ослабления. Относительно подробностей следует обращаться в ГОИ (Ленинград, В. О., Биржевая линия, 12). *Ред.*].

К стр. 720

[Общесоюзный стандарт обозначений по физической оптике (ОСТ 6146) устанавливает следующие определения и обозначения. Коэффициент k в формуле

$$I = I_0 \cdot 10^{-kx},$$

где x есть толщина слоя поглощающего вещества, называется коэффициентом погашения. Если эту формулу переписать в виде

$$I = I_0 \cdot 10^{-k'x},$$

то коэфициент k' есть коэффициент поглощения. Наконец, часто эти формулы пишут в виде

$$I = I_0 \cdot 10^{-\frac{4\pi\varkappa x}{\lambda}}, \quad \text{или} \quad I = I_0 \cdot e^{-\frac{4\pi\varkappa' x}{\lambda}}$$

при чем $\varkappa$ и $\varkappa'$ называют соответственно показателем погашения или показателем поглощения. *Ред.*]

[1] Pringsheim, Naturw. **16**, 602 (1928); Hdb. d. Physik XXI, 607; Joos, Hdb. d. Exp.-Phys., XXII, 413 (1929); Dadieu и Kohlrausch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 251 (1930); Kornfeld, Z. ang. Chem. **43**, 393 (1930); Cl. Schaefer и F. Matossi, Ramaneffekt, Fortschr. d. Chem., Phys. и phys. Chem. **20**, вып. 6 (1930).

[2] Ср. также Trautz, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **4**, 138 (1904); Zocher и Kautsky, Naturw. **11**, 195 (1923); Noddack, Hdb. d. Physik, т. XIX.

[3] Сводку см. у Coehn и Jung, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr. III, 143—178.

Объяснения к таблицам II и III главы 23 „Оптические измерения“

Рис. 1 (к стр. 692). Кварцево-ртутная лампа непосредственно после зажигания. Световая дуга заполняет всю кварцевую трубку (по Küch и Retschinsky).

Рис. 2 (к стр. 692). Та же лампа после продолжительного действия: сосуды для электродов накалены, пары ртути — под высоким давлением.

Рис. 3 (к стр. 693). Спектр кварцево-ртутной лампы после непродолжительного действия и цинк-кадмиевой амальгамной лампы, заснятый кварцевым спектрографом Гильгера (Лондон). Длинные линии — линии ртути, короткие — отдельные дуговые линии кадмия и цинка. Над спектрограммой — шкала длин волны (в мμ), с помощью которой, пользуясь нижеследующей таблицей, можно ориентироваться в положении отдельных линий. Указанные в таблице линии красной области спектра на спектрограмме отсутствуют. Сильные линии набраны в таблице *курсивом*, очень сильные — **жирным** шрифтом. Сливающиеся группы линий, не обнаруживаемые на спектрограмме в виде отдельных линий, отмечены в таблице скобками (см. стр. 766).

Рис. 4 (к стр. 695). Спектры железной дуги (№ 1 и 2) и железной искры (3 и 4) со шкалой длин волн, заснятой в кварцевом спектрографе Гильгера; № 1 и 2 засняты при экспозиции в 2 и, соответственно, 10 секунд без конденсора (ср. стр. 707), № 3— с конденсором, № 4 — без конденсора с экспозицией в 10 сек. Ориентироваться в Fe-дуговом спектре можно, применяя сравнение с пластинкой длин волн Schäfer'а (стр. 709). Отправной точкой, к которой прикладывается шкала длин волн, служит точка у 263,5 мμ — на не слишком сильно почерневших негативах. Ориентироваться в спектре железной искры легче, нежели в спектре дуги (ср. также рис. 7 и 8), — именно благодаря наличию здесь характерной яркой двойной линии при 266,6 мμ, а в спектре № 3 — весьма ясной линии при 500,1 мμ (N_2-линия).

Рис. 5. Спектр кварцево-ртутной лампы, заснятый после продолжительного действия; электроды — горячие. Образуется пригодный для адсорбционных спектров сплошной фон в ультрафиолете (ср. стр. 695, 726).

Рис. 6. (к стр. 712). Пример количественного спектрального анализа золота по de Gramont. Увеличенный участок спектрограммы: представлен в том виде, как он представляется наблюдателю при рассматривании со слабо увеличивающей лупой (по Löwe, Atlas d. letzten Linien d. wichtigsten Elemente, 1928, табл. 2). Раствор хлорида золота исследовался между двумя угольными электродами; нижний был снабжен каналом. В цепь включена самоиндукция. Видно шесть спектров один под другим, заснятые: 1-ый и 6-й — без раствора; 2-ой — с 0,001%-ным; 3-й— с 0,01%-ным, 4-й — с 0,1%-ным и 5-й — с 1%-ным раствором хлорида золота. Расположение спектров на спектрограмме близко один от другого осуществлено при помощи упомянутой на стр. 712 щелевой диафрагмы, без изменения положения кассеты. Отдельные линии, яркость которых правильно уменьшается, идя от более концентрированного раствора к менее концентрированному, лежат примерно при 243 и 268 мμ. Они отвечают в цитированных на стр. 712 таблицах линиям золота в 2428,0 и 2676,0 Å.

Рис. 7 (к стр. 724). Абсорбционный спектр водного раствора флуоресцеина калия — по Uhler и Wood (l. c.), заснятый с кварцевой клиновидной кюветой. Концентрация: 2,67 г/л; угол клина: 31,2′. Эти условия соответствуют максимальной толщине слоя в кювете в 0,49 мм. Целиком пропускает 330—443 мμ; максимум абсорбции при 493 мμ.

Рис. 8 (к стр. 726). Абсорбционный спектр водного раствора KNO_3 по методу Hartley-Baly. Для того, чтобы приложить шкалу длин волны, особенно для нижних спектров — с сильной абсорбцией, — слой при двойной линии 266,6 мμ

Видимая часть				Ультрафиолетовая область спектра							
Область	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd
Красная		*6439*		4983					3303	*2752*	
			6364	*3906*					3282	2701	2677
	6235			3860				*3261*			
	6125			3821				3253		**2675**	
	6074			3801			**3132**			**2652**	
Желтая	**5790**			3770			**3126**			2640	
	5769			3704					3072	**2625**	
Зеленая	**5461**			*3663*			**3027**			2604	
		5086		*3655*			3022			2576	
	4916			**3650**				2982		**2536**	
		4800	*4810*		*3616*		*2967*			*2482*	
Синяя			*4722*	3593			2925			2464	
		4678	*4680*	3561			*2893*			2441	
	4358			3544				2881		*2399*	
	4348			3524			2857			2358	
	4339				*3467*			2836		2323	**2289**
Фиолетовая	**4108**				*3403*		2820				2265[1]
	4078			3390			*2806*				
	4047				3345			2764			
				3341			2760				

острым ножом снабжен отметкой (обозначена двумя стрелками). Концентрации составляют 0,3 и 3%; толщины слоев растут по отметкам на краях приблизительно логарифмически. Минимума абсорбции (вследствие неравномерной интенсивности линий) в выбранной области спектра точно указать нельзя.

Рис. 9 (к стр. 726). Абсорбционный спектр мочевины по Judd-Lewis [Trans. Chem. Soc. **115**, 312 (1919)]; воспроизведено по фототипии в «Optical Methods in Control and Research Laboratories» (1923), изд. Adam Hilger, London. Заснят с Fe-искрой с помощью секторного спектрофотометра Гильгера; при спектре напечатана также шкала длин волны. Линии, представляющиеся в обоих сравниваемых спектрах одинаково почерневшими, обозначены точками. Этот рис. является примером спектра для всех перечисленных на стр. 726 количественных спектрофотометрических методов в ультрафиолете, с применением спектров сравнения.

---

[1] Искровая линия Cd^{+}.

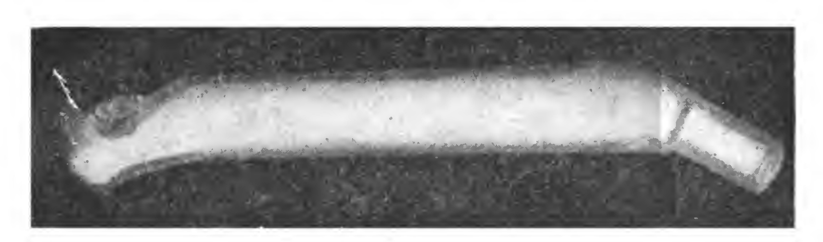


Рис. 1.

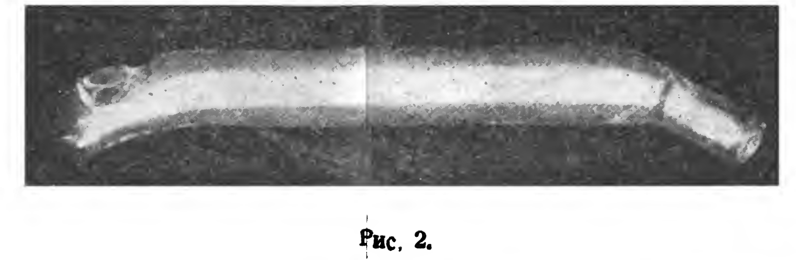


Рис. 2.

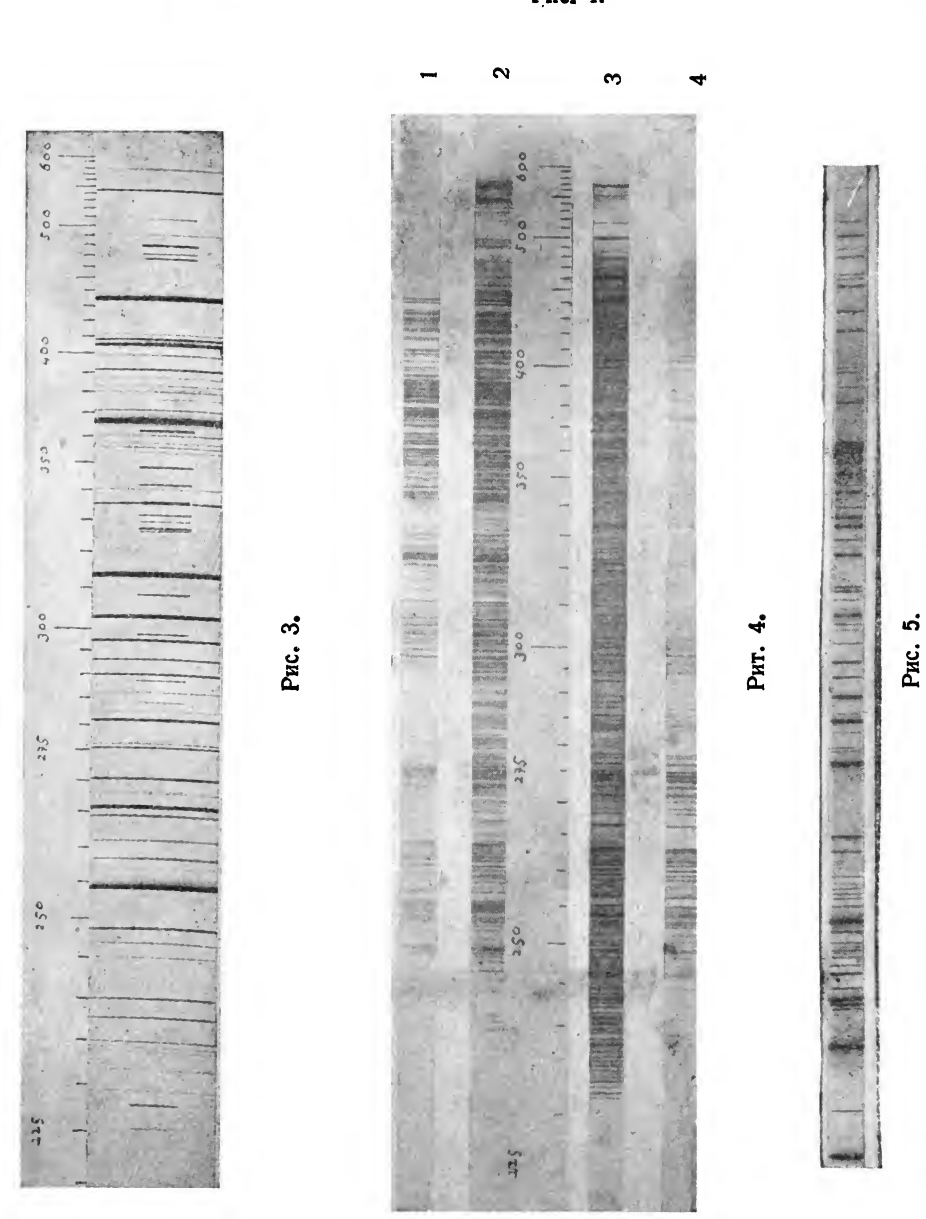


Рис. 3.

Рит. 4.

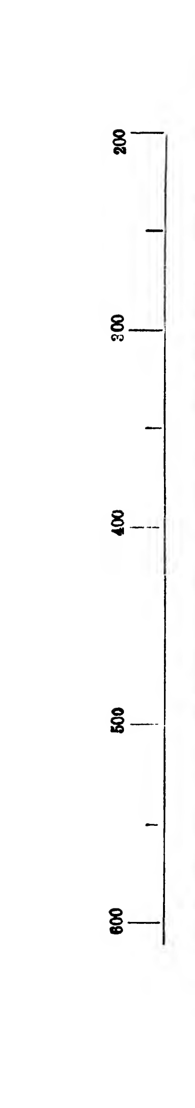


Рис. 5.

Рис. 7.

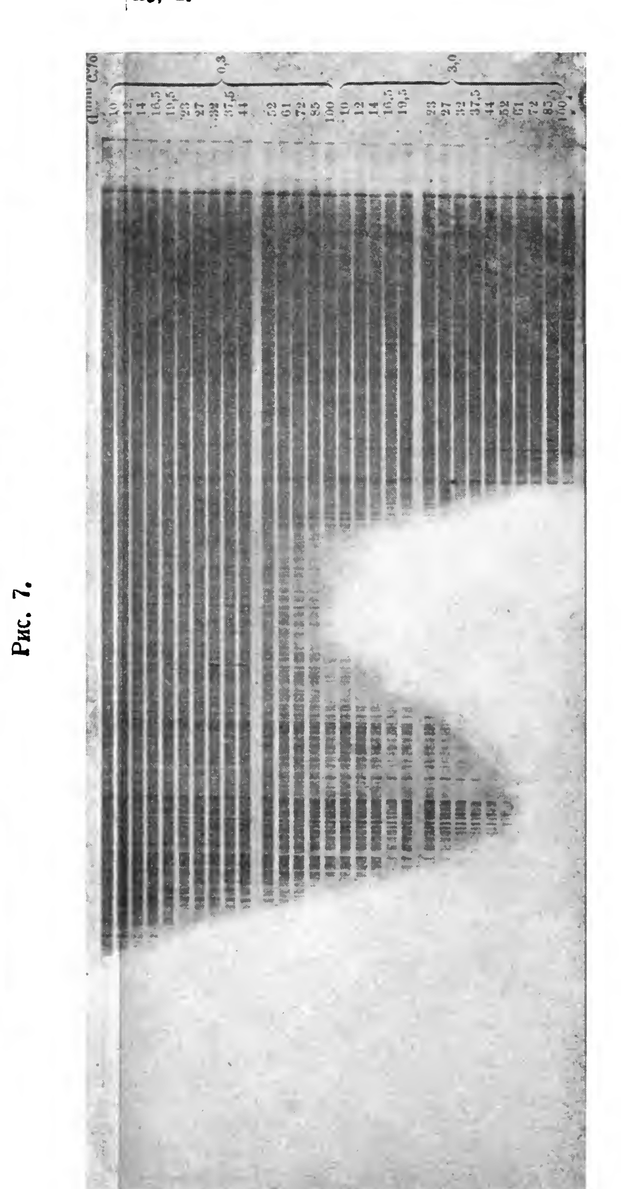


Рис. 8.

Оствальд — Лютер — Друкер.



Рис. 6.

Рис. 9.

Сравнительные таблицы

Меры энергии

Стоящие рядом цифры соответствуют друг другу:

Грамм-калория при 15°	Грамм (вес) × см	Ватт-час	Эрг = дина × см	Литр-атмосфера	Джоуль = вольт×кулон
1	$42{,}70 \cdot 10^{3}$	$11{,}632 \cdot 10^{-4}$	$41{,}88 \cdot 10^{6}$	$41{,}33 \cdot 10^{-3}$	$41{,}88 \cdot 10^{-1}$
$23{,}41 \cdot 10^{-6}$	1	$27{,}24 \cdot 10^{-9}$	$98{,}06 \cdot 10$	$96{,}77 \cdot 10^{-8}$	$98{,}06 \cdot 10^{-6}$
$85{,}93 \cdot 10$	$36{,}70 \cdot 10$	1	$36{,}00 \cdot 10^{9}$	$35{,}53$	$36{,}00 \cdot 10^{2}$
$23{,}87 \cdot 10^{-9}$	$10{,}198 \cdot 10^{-4}$	$27{,}78 \cdot 10^{-12}$	1	$98{,}70 \cdot 10^{-11}$	10^{-7}
$24{,}20$	$10{,}332 \cdot 10^{5}$	$28{,}15 \cdot 10^{-3}$	$10{,}132 \cdot 10^{8}$	1	$10{,}132 \cdot 10$
$23{,}87 \cdot 10^{-2}$	$10{,}198 \cdot 10^{3}$	$27{,}78 \cdot 10^{-5}$	10^{7}	$98{,}70 \cdot 10^{-4}$	1

Газовая константа

$$R = \frac{\text{энергия}}{\text{температура}} \text{ (по водородной шкале)}$$

Единицы измерения	R
Грамм-калорий (15°)	$1{,}985$
Грамм (вес) × см (45°)	$8{,}476 \cdot 10^{4}$
Ваттчасов	$2{,}309 \cdot 10^{-3}$
Эргов	$8{,}316 \cdot 10^{7}$
Литр-атмосфер	$8{,}207 \cdot 10^{-2}$
Вольт × кулон	$8{,}316$

Важнейшие постоянные [1]

Нормальное ускорение силы тяжести (на уровне моря под 45° широты)

$$g = 980{,}665 \text{ дин}$$

Уменьшается на 0,0003086 дин при подъеме на 1 м над уровнем моря

Абсолютная температура

$$0° \text{ K} = -273{,}13° \text{ C}$$

Скорость света в пустоте

$$c = 2{,}998 \cdot 10^{10} \text{ см. сек.}^{-1}$$

Число Лошмидта. Число молекул в 1 мл идеального газа при нормальных условиях

$$L = 2{,}705 \cdot 10^{19}$$

Число Авогадро[2] (Постоянная Авогадро, обобщенная постоянная Лошмидта). Число молекул в 1 моле газа

$$N = (6{,}062 \pm 0{,}006) \cdot 10^{23}$$

Масса атома водорода $= 1{,}662 \cdot 10^{-24}$ г

Заряд электрона[2]

$$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.} = 1{,}592 \cdot 10^{-20} \text{ эл.-магн. ед.}$$

Отношение $\frac{\text{заряд}}{\text{масса}}$ электрона

$$\frac{e}{m} = 5{,}295 \cdot 10^{17} \text{ эл.-ст. ед.} = 1{,}766 \cdot 10^{7} \text{ эл.-магн. ед.}$$

Масса электрона в покое

$$m_0 = 9{,}014 \cdot 10^{-28} \text{ г}$$

Квант действия Планка[2]

$$h = (6{,}55 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-27} \text{ эрг. сек.}$$

Постоянная энтропии Больцмана

$$k = 1{,}371 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/°C}$$

---

[1] По Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (5 изд.) и Ergänzungsband I.

[2] См. R. A. Millikan, Physic. Rew. (2) 35, 1231 (1930).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

27*

Поступило к набору 2 июня 1935 г.
Поступило к печати 15/XI 1935 г.
Формат бумаги 62×94
Количество печатных листов $27^3/_4+^1/_8$ сборн.
Количество авторских листов 33
Количество бумажных листов $14^1/_8+3$ вкл.
Количество печ. знаков в печ. листе 104832

Редактор Б. Б. Кайзер
Технический редактор Е. Я. Эрлих

Леноблгорлит № 19080 Заказ № 2503 Тираж 8000

Замеченные опечатки

в книге Оствальд-Лютер-Друкер «Физико-химические измерения», ч. II. ОНТИ-Ленинград-Химтеорет-1935

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
424	13 св.	aðзниц	разниц
437	4 св.	фото-калиевые элементы	калиевые фотоэлементы
441	4 св.	провод идет к	ток идет по
472	11 св.	в пределах на	в пределах
499	7 сн. (сноска)	Zeitschr. Am.	Journ. Am.
545	2 сн.	нэергии	энергии
610	5 сн.	t_n	$(t_n$
754	в табл. 9 сн.	⊨	⫢

ОСТВАЛЬД
ЛЮТЕР
ДРУКЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

ОСТВАЛЬД • ЛЮТЕР • ДРУКЕР

II

